

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Katedra strojírenské technologie



Obor 230V002 strojírenská technologie

Zaměření - slévárnictví

**VLIV AKTIVITY KYSLÍKU NA VÝROBU ODLITKŮ Z LITINY
S KULIČKOVÝM GRAFITEM**

**INFLUENCE OF OXYGEN ACTIVITY FOR NODULAR GRAPHITE
IRON CASTINGS PRODUCTION**

Autor: Ing. Michal Vrba

Školitel: Prof. Ing. Iva Nová, CSc.

Vedoucí katedry: Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Liberec, 2013

Anotace

Disertační práce se zabývá sledováním aktivity kyslíku v roztavených litinách. V úvodní části jsou shrnuty poznatky o formě a působení kyslíku v litině. Za velmi důležitou je považována funkce vázaného kyslíku jako činidla pro tvorbu grafitizačních zárodků. Největší pozornost je věnována souvislosti mezi rozpuštěným kyslíkem v tavenině, modifikací litiny a tvaru grafitu. Předpokladem je použití měření aktivity kyslíku jako nástroj pro predikci tvaru grafitu modifikované litiny.

V serii experimentů byla měřena aktivita kyslíku litiny modifikované FeNiMg, FeSiMgKVZ, čisté KVZ a FeSiMgKVZ v plněném profilu. Mimo aktivitu kyslíku byla sledována teplota, chemické složení taveniny a mechanické vlastnosti litiny. Největší vliv na aktivitu kyslíku byl zjištěn u teploty a obsahu hořčíku, projevil se i mírný vliv uhlíku. Aktivity kyslíku stanovené u litin modifikovaných modifikátorem VL 4 (FeNiMg) byly posunuty k vyšším hodnotám než u litin modifikovaných čistým hořčíkem. Tvar grafitu v litině však nesouvisí pouze s účinností modifikace, ale i s rychlostí tuhnutí odlitku, ale je závislý na metalurgické přípravě a postupu výroby taveniny. Při provozních podmínkách, které jsou pro jednotlivé slévárenské provozny odlišné, je nutno stanovit kritérium tvorby kuličkového grafitu jednotlivě s ohledem na tloušťku stěny odlitku, charakter slévárenské formy a specifika výroby odlitků dané slévárny.

Klíčová slova: litina s kuličkovým grafitem, modifikace, očkování, aktivita kyslíku

Annotation

The thesis deals with oxygen activity in molten iron. Current knowledge about the form of oxygen in molten iron and its effect is summarized in the first part. The effect of combined oxygen (oxides) as nuclei for graphite forming is regarded to be very important, great attention is also paid to the relation between dissolved oxygen content and shape of graphite in modified iron. The oxygen activity measurement is supposed to be useful for prediction of shape of graphite in spheroid graphite iron and compacted graphite iron. During series of experiments the oxygen activity, melt temperature and chemical composition was being measured in iron treated with FeNiMg, FeSiMg, wire profile and pure rare earth metal. Microstructure as well as mechanical properties of the specimens was measured for each heat. The highest effect upon oxygen activity was with temperature and magnesium and carbon content. Due to the high affinity of oxygen to the rare earth metal the oxygen activity in iron treated with the nickel was compared. The oxygen activity measured in iron treated with master alloy containing high amount of Ni was higher than the oxygen activity measured in iron treated with pure magnesium. The relation between oxygen activity, melt temperature and chemical composition, together with the oxygen activity for formation of spheroidal and compacted graphite can be useful for the oxygen activity measurement for graphite type prediction in industrial environment.

The shape of graphite in the iron does not depend on the efficiency of spheroidizing treatment only, but also on the rate of solidification of the casting. Oxygen activity influence the shape of the graphite in industrial production it is thus necessary to set up the assessment of the criterion for spheroidal graphite forming individually, taking casting's wall thickness, physical properties of the mould, metallurgical and technological conditions of the foundry in to consideration.

Key words: spheroidal cast iron, treatment, inoculation, oxygen activity, graphite iron, shape of graphite

OBSAH

Seznam zkratk a symbolů	5
1. ÚVOD	6
2. FYZIKÁLNÉ-CHEMICKÉ ZÁKONITOSTI A CHARAKTERISTIKA TAVENIN KOVŮ	9
2.1 Veličiny charakterizující roztoky	11
2.2 Ideální roztoky a Raoultův zákon	12
2.3 Nekonečně zředěné roztoky a Henryho zákon	13
2.4 Reálné roztoky	14
2.5 Aktivitní koeficienty ve vícesložkových soustavách	15
3. TERMODYNAMICKÉ ZÁKONITOSTI A VLIV KYSLÍKU V ČISTÉM ŽELEZE A V BINÁRNÍCH SOUSTAVÁCH SLITIN ŽELEZA	16
3.1 Kyslík v tavenině čistého železa	16
3.1.1 Aktivita kyslíku v tavenině železa	17
3.2 Vliv kyslíku na binární soustavy - železa a dalšího prvku	18
3.2.1 Kyslík v soustavě železo - uhlík	19
3.2.2 Kyslík v soustavě železo - křemík	22
3.2.3 Kyslík v soustavě železo – hořčík	22
3.2.4 Kyslík v soustavě železo – mangan	24
4. VLIV KYSLÍKU V TAVENINÁCH GRAFITICKÝCH LITIN	25
4.1 Vliv kyslíku na nukleaci a růst kuličkového grafitu	27
4.2 Aktivita kyslíku v litinách	27
5. CHARAKTERISTIKA METOD SLEDOVÁNÍ AKTIVITY KYSLÍKU V TAVENINÁCH LITIN	37
5.1 Metodika měření aktivity kyslíku navržená na TU v Liberci	39
6. EXPERIMENTÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KYSLÍKUV MODIFIKOVANÝCH LITINÁCH	42
6.1. Vliv kyslíku na efektivnost modifikace u EN GJS (LKG) v různých stádiích zpracování a vliv křemíku na dezoxidaci taveniny	42
6.1.1 Příprava a provádění experimentálních taveb	42
6.1.2 Volba zkušebních odlitků	43
6.1.3 Charakteristika jednotlivých taveb	44
6.1.4 Hodnocení výsledků změn aktivit kyslíku litiny s použitím modifikátoru VL 4.....	62
6.2 Sledování aktivity kyslíku v tavenině EN GJS (LKG) při podmínkách interní oxidace	63
6.2.1 Příprava a provádění taveb	69
6.2.2 Metalografické hodnocení struktury a mechanických vlastností.....	69
6.2.3 Hodnocení mechanických vlastností	73
6.2.4 Hodnocení dosažených výsledků	74
6.3 Hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu odlitků z EN GJS (LKG) s ohledem na přidání okují do taveniny	75

6.3.1 Příprava a provádění experimentálních taveb.....	75
6.3.2 Odlévání zkušebních vzorků	76
6.3.3 Přehled získaných výsledků	77
6.3.4 Metodika a hodnocení sklonu litinových odlitků ke stahování a ředinám	89
6.3.5 Vyhodnocení dílčích výsledků	109
6.4 Sledování aktivity kyslíku v tavenině litiny při použití modifikačního čínidla KVZ	109
6.4.1 Použitá pec a vsázkové materiály	110
6.4.2 Příprava zkušebních vzorků	115
6.4.3 Vyhodnocení získaných výsledků	119
6.5 Sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace taveniny EN GJS (LKG) plněným profilem	120
6.5.1 Tavení, příprava zkušebních vzorků a měření aktivity kyslíku	120
6.5.2 Příprava taveniny, sledování aktivity kyslíku a odlévání	122
6.5.3 Metalografické sledování vzorků a zjišťování mechanických vlastností vyrobených litin	128
6.5.4 Sledování mechanických vlastností vzorků litin EN-GJS-400-18 a EN-GJS-600-3	128
6.5.5 Hodnocení dosažených výsledků	130
7. DISKUZE VÝSLEDKŮ	131
8. PŘÍSPĚVEK K Vlivu Kyslíku na Krystalizaci Litiny s Kuličkovým Grafitem	139
9. ZÁVĚR	142
10. SEZNAM LITERATURY	145

PŘÍLOHA

Seznam zkratek a symbolů

a_C	aktivita uhlíku [1];
a_i	aktivita i -té složky v roztoku [1];
a_H	aktivita vzhledem k Henrymu zákonu [1];
a_{iH}	aktivita i -té složky v roztoku dle Henryho zákona [1];
a_O	aktivita kyslíku [1];
a_R	aktivita vzhledem k Raultovu zákonu [1];
e_{B-}^C	tzv. interakční koeficient vyjadřující vliv složky E na prvek B v ternární soustavě A - B - E;
e_{O-}^{Mg}	interakční koeficient hořčíku [1];
e_{O-}^{Mn}	interakční koeficient manganu [1];
e_{O-}^O	interakční koeficient kyslíku [1];
f_B^*	koeficient aktivity složky B v binární soustavě A-B[1];
f_{B-}^C	vliv složky C na aktivní koeficient složky B v binární soustavě A-B;
f_{B-}^D	vliv složky D na aktivní koeficient složky B v binární soustavě A-B;
f_{B-}^E	vliv složek E na aktivní koeficient složky B v binární soustavě A-B;
f_{O-}^X	součinitel aktivity kyslíku v tavenině železa s prvkem X;
f_{O-}^O	aktivní koeficient kyslíku [1];
ΔG_T^0	změna Gibbsovy energie [J.mol ⁻¹];
k	koeficient úměrnosti [1];
m_i	hmotnost i -té složky [kg];
m_1	hmotnost zkušebního tělesa [kg];
m_2	hmotnost tělesa v destilované vodě [kg];
n_i	látkové množství i -té složky [mol];
N	celková poměrná nehomogenita odlitku [%];
$[O]_{Fe}$	rozpornost kyslíku v tavenině železa;
$[\%O]$	rozpuštěnost kyslíku v tavenině železa;
p	tlak páry složky reálného roztoku [MPa];
p_{CO}	parciální tlak CO [MPa];
p_i	parciální tlak plynu nad roztokem [MPa];
p^0	tlak nasycené páry čisté složky při $T = \text{konst.}$ [MPa];
\bar{R}	podíl ředin zkušebního tělesa k celkové nehomogenitě tělesa [%];
R	univerzální (molová) plynová konstanta 8314 [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹];
T	teplota taveniny [K], [°C];
V	objem zkušebního tělesa [m ³];
$V_{IDEÁLNÍ}$	ideální objem tělesa [m ³];
V_N	celkový objem nehomogenity tělesa [m ³];
$V_{\bar{R}}$	objem ředin a bublin tělesa [m ³];
V_{ST}	objem staženin tělesa [m ³];
x_i	molární (atomární) zlomek i -té složky;
x_i	molární zlomek rozpuštěného plynu;
γ_i	koeficient aktivity i -té složky roztoku;
ρ	hustota materiálu zkušebního tělesa [kg.m ⁻³];
ρ_{VODY}	hustota vody 1000 [kg.m ⁻³];
EMN	elektromotorické napětí [V], [mV];
LKG	litina s kuličkovým grafitem.
LLG	litina s lupínkovým grafitem
LČG	litina s červíkovitým grafitem

1. ÚVOD

V současné době je stále velká pozornost věnována výrobě odlitků, především pro automobilový průmysl (více jak 60% vyrobených odlitků z grafitických litin směřuje do automobilového průmyslu). Zde byly v posledních desetiletích postupně nahrazovány výrobně dražší kované, lisované, popř. svařované součásti ekonomicky výhodnějšími odlitky. V automobilovém průmyslu stoupají nároky na odlitky nejen s objemem výroby, který celosvětově činí desítky milionů odlitků ročně, ale zejména stoupají nároky na kvalitu. Kvalitou odlitku se dnes rozumí odlitky bez vnitřních vad, požadovaných mechanických vlastností, struktury a vnějšího vzhledu. Pokud tato hlediska spojíme s praktickým využitím grafitických litin podle tvaru grafitu, potom má nesporně značné uplatnění litina s lupínkovým tvarem grafitu, a to jak z hlediska historického, tak i co do absolutně vyráběného množství. Nyní značný nárůst zaznamenávají i odlitky z litiny s kuličkovým grafitem, která již v západních zemích doznala neobyčejně rychlého rozšíření, jako vynikající konstrukční materiál, v řadě oblastí spolehlivě nahrazující dražší ocel. A teprve nedávno, na přelomu 70. a 80. let minulého století se začala prosazovat litina s přechodovými tvary grafitu, k nimž jako nejcharakterističtější náleží grafit červíkovitý, která však na rozdíl od obou předcházejících typů litin, začala pronikat do praxe podstatně pomaleji. Litina s červíkovitým grafitem nenašla dosud adekvátní odezvu v praktickém použití, není jednoznačně přijímána a teprve v posledních letech se začíná uplatňovat v technické praxi v zahraničí, přičemž u nás brání jejímu praktickému využití stále ještě řada organizačních a ekonomických bariér.

Výroba kvalitních typů litin je úzce spojena s metalurgickými a technologickými zásadami (typ tavicí pece, správná vsázka, metoda tavení a zákonitosti mimopecní metalurgie – očkování nebo modifikace). Vedle těchto uvedených zásad poměrně důležitou roli při výrobě litiny sehrává kyslík.

Nejprve byl kyslík sledován v litinách v souladu se vznikem nejrozličnějších vad, později se ukázalo, že má značný význam při tvorbě zárodků pro růst grafitu.

Poznatky o vlivu kyslíku v litinách souvisely především s jevy, na které má nejvýraznější vliv kyslík vázaný v oxidech. Avšak kyslíku rozpuštěnému v tavenině nebyla dosud věnována tak velká pozornost. To lze vysvětlit obtížností stanovení kyslíku rozpuštěného v tavenině. V poslední době byly vyvinuty i prostředky umožňující měření velmi nízké aktivity kyslíku v roztavené litině. Naše měření ukázala, že stanovení aktivity kyslíku v tavenině litin má největší význam především u litin s kuličkovým grafitem (LKG) a litin s červíkovitým grafitem (LČG). I když v současné době je výroba LKG dobře zvládnuta (existují již ověřené technologie – Sandwich a Tundish pánev, GF konvertor, plněný profil), nebyla dosud plně vyřešena kontrola jakosti taveniny připravené k odlévání. Přitom je kladen stále důraz na kontrolu kvality jak konečného výrobku, tak v různých jeho fázích rozpracování. V metalurgické výrobě např. LKG to znamená sledovat kvalitu taveniny ještě před jejím odlitím do formy a poté kvalitu vyrobeného odlitku. Současné provozní metody kontroly jakosti tekutého kovu jsou: zákalková zkouška, termická analýza, stanovení chemického složení pomocí kvantometru. Stanovení aktivity kyslíku v modifikované tavenině LKG a LČG je další možností zjištění stavu kvality taveniny před jejím odléváním během krátké doby.

Pro praktické využití stanovení aktivity kyslíku pro kontrolu vlastností tekutého kovu však nestačí pouze znalost vztahu mezi hodnotou aktivity kyslíku a kvalitou modifikace. Pro využití v provozních podmínkách s možnými změnami chemického složení a teploty tekutého

kovu, příp. i jiných faktorů je nutné poznat i vlivy které působí na aktivitu kyslíku v tavenině a které mohou nějakým způsobem měnit vztah mezi aktivitou kyslíku a účinností modifikace.

Sledováním aktivity kyslíku v taveninách se zatím zabývalo málo výzkumníků, teprve v poslední době je možno navázat na práce HUMMERA [1] [2], BŮŽKA [12], KUSAKAWY [29], KONEČNÉHO [6], BECHNÉHO a STRÁNSKÉHO [5] ŠENBERGRA [11] a ELBELA [49]. Vlivem reoxidace na výrobu litiny s kuličkovým grafitem se zabývali ELBEL at al. [51]. Nejrozsáhlejším výzkumem při sledování vlivu kyslíku na výrobu modifikovaných litin se zabýval KONEČNÝ, [6], [9], [42], [45]. Své výzkumy zaměřil na soustavné komplexní sledování výroby LKG a LČG s rozhodujícím vlivem aktivity kyslíku.

Hodnotíme-li současný stav problematiky je možno konstatovat, že současné znalosti o kyslíku v taveninách na bázi železa vychází z poznatků získaných z výroby oceli. Pro teploty a chemické složení běžné u ocelářských pochodů jsou termodynamické podmínky výskytu kyslíku v tavenině dobře teoreticky zpracovány a experimentálně ověřeny. Experimentální měření aktivity kyslíku při výrobě ocelí je dnes běžně uplatňovanou metodou především pro stanovení stupně oduhličení a dezoxidace.

Při výrobě litin je úroveň znalostí o kyslíku podstatně nižší než u ocelí, a to jak v teoretické tak i v praktické oblasti. V poslední době byla provedena řada nejrozličnějších experimentů týkajících se stanovení aktivit kyslíku, respektive měření elektromotorického napětí (EMN) v tavenině litiny kyslíkovými koncentračními články. Tyto experimenty, dle jednotlivých výzkumníků, využívaly koncentrační články různých konstrukcí a také různou metodiku zjišťování aktivit kyslíku. Také nejsou v dostatečné míře známe hodnoty aktivit kyslíku v taveninách pro různé typy vyráběných litin. Publikované hodnoty aktivit kyslíku pro srovnatelné typy litin dle různých autorů vykazují až řádové rozdíly. Aktivita kyslíku je funkcí teploty a proto hodnoty aktivity udávané bez uvedení teploty lze považovat za velmi orientační. Také není jednotná terminologie v označování aktivity kyslíku, někteří autoři používají termín „obsah rozpuštěného kyslíku“, popř. „volný kyslík“, i když se zcela zřejmě v těchto případech jedná o aktivitu kyslíku, která není s obsahem rozpuštěného kyslíku totožná. Někteří výzkumníci uvádí jen hodnoty elektromotorických napětí a neuvádí hodnotu aktivity. Zatím značný důraz ve výzkumu je kladen na sledování tendencí vedoucích k tvorbě kuličkového grafitu. Výzkumníci se shodují v tom, že na základě hodnoty naměřené aktivity kyslíku v tavenině litiny je možno předurčit tvar grafitu. Na aktivitu kyslíku v tavenině však nepůsobí pouze rozpuštěný hořčík, ale i další rozpuštěné prvky a teplota taveniny. Teplotní závislost aktivity kyslíku v tavenině modifikované litiny uvádí ŠEMBERGER [11] a KUSAKAWA [28], tyto závislosti platí pro aktivitu kyslíku naměřenou a vyhodnocenou metodikami používanými těmito autory. Vliv chemického složení je nejvýraznější u prvků s vysokou afinitou ke kyslíku, jako např. Mg, C a Si. Výrazný vliv na aktivitu kyslíku v tavenině mohou mít KVZ a Ca, které jsou obsaženy v některých modifikátorech. Pro dva různé modifikátory (s obsahem KVZ a bez KVZ) zjistil HUMMER [1] odlišné hodnoty aktivity kyslíku nutné pro tvorbu kuličkového grafitu.

Také do této oblasti je zaměřeno řešení této doktorské práce. Hlavním záměrem této práce je nalézt souvislosti mezi hodnotami aktivity kyslíku a metalurgickými, resp. technologickými zásadami výroby odlitků z litiny s kuličkovým grafitem při různých podmínkách a okamžicích jejich výroby. Současně bude sledován vliv aktivity kyslíku na vznik staženin odlitků.

1.1 Cíle doktorské práce

1. Uplatnění zákonitostí termodynamiky při výrobě tavenin různých typů litin s možností zobecnění poznatků fyzikálně-chemických zákonitostí a definování tavenin grafitických litin.
2. Aplikace fyzikálně-chemických zákonitostí na vlivy, které souvisí s metalurgií tavením a krystalizací grafitických litin.
3. Charakteristika významu kyslíku v tavenině soustavy Fe-C-X.
4. Navržení metodiky a provedení experimentálního sledování kyslíku v taveninách litiny.
5. Navržení metodiky a výroby litinových odlitků jednoduchých tvarů včetně použité slévárenské formy a provedení experimentálních měření aktivity kyslíku v připravovaných a odlévaných taveninách.
6. Aktivitu kyslíku sledovat při výrobě LKG, resp. EN -GJS v souvislosti:
 - a) s typem modifikačního činidla a při různých podmínkách přípravy taveniny litiny;
 - b) s vlivem na efektivnost modifikace;
 - c) s vlivem na intenzivní oxidaci taveniny;
 - d) s ohledem na homogenitu odlitků při záměrné oxidaci taveniny.

1.2 Publikace autora k tématu disertační práce

- [1] JELÍNEK, M., VRBA, M.: Quantification of the influence of oxygen Activity on Structure and Properties of Graphitic iron. [Poster]. Juniormat. Loussanne 2001.
- [2] JELÍNEK, M., KONEČNÝ, L., VRBA, M.: Vliv oxidace taveniny na tvorbu staženin u litin s kuličkovým grafitem. Acta Metallurgica Slovaca 7, 2001, 3(2/2), s. 128 – 133.
- [3] EXNER, J., JELÍNEK, M., VRBA, M.: Influence of Oxygen Activity on Molten Iron Castings. [Conference in Leoben]. Leoben 2001.
- [4] EXNER, J., JELÍNEK, M., VODIČKA, P., KONEČNÝ, L., VRBA, M., HOŠEK, Z.: Hodnocení metalurgické jakosti litiny s kuličkovým grafitem. 15. celostátní konference "Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem". Svratka 26.-28.11.2001., s.178-185. ISBN 80-02-01464-2.
- [5] VRBA, M., KOSEK, P., HAUZER, A., DOLEŽAL, P.: Modifikace litiny KVZ. In: Sborník přednášek „DOKSEM 2003“ Rájecké Teplice 2003, s. 16 až 19, ISBN 80-8070-153-9.
- [6] VRBA, M.: Studium vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u tvárných litin. [Téze doktorské práce]. FS-KPS, TU v Liberci 2003.
- [7] NOVÁ, I., BRADÁČ, J., VRBA, M., ŠMRHA, J.: Sledování aktivity kyslíku při výrobě litiny s kuličkovým grafitem. Archives of Foundry, Years 2006, Vol.6, No 18 (2/2) p. 15 to 20. PAN Katowice PL ISSN 1642-5308.

2. FYZIKÁLNÉ-CHEMICKÉ ZÁKONITOSTI A CHARAKTERISTIKA TAVENIN KOVŮ

Z fyzikálního, resp. fyzikálně-metalurgického hlediska roztavené kovy je možno zařadit mezi kapaliny, neboť většina operací s roztavenými kovy probíhá v teplotní oblasti relativně blízko nad bodem tání. Při tavení dochází také většinou ke zvětšení objemu o 2 až 7 % s těsně uspořádanou krystalickou mřížkou. Také svou strukturou jsou taveniny kovů bližší tuhým krystalickým látkám, než plynům. To potvrzují i teorie charakterizující uspořádání částic tavenin (resp. roztocích tavenin). V současné době jsou známy 3 teorie, které charakterizují strukturu tavenin kovů, jak uvádí celá řada publikací např. KALOUSEK [14], VONDRÁK [3] a další.

Kvazikrystalická teorie – předpokládá zánik absolutního uspořádání atomů. Tím se mění náhle vlastnosti kovů závislé na tomto uspořádání (pevnost, pružnost, viskozita atd.). Zůstává zachováno uspořádání relativní, na kterém jsou závislé některé veličiny, jako např. tepelná kapacita, hustota, kompresibilita, tepelná a elektrická vodivost. Tyto veličiny se mění jen málo. U kovů s těsným uspořádáním atomů v krystalické mřížce koordinační číslo mírně klesá, u kovů s volným uspořádáním mírně stoupá. Vzrůst objemu při tavení tato teorie vysvětluje rovnoměrným vzrůstem vzdáleností mezi jednotlivými atomy. Z výše uvedeného je zřejmé, že tato teorie rozlišuje rozdíly ve stupni uspořádání základních strukturních částic tuhých a roztavených kovů, podle uspořádání na krátkou a dlouhou vzdálenost. Vlastnosti kovů, které mají uspořádání na větší vzdálenost, se při tavení mění náhle, ale vlastnosti závislé na krátkou vzdálenost podléhají poměrně malým změnám, proto vykazují minimální změny objemu při tavení, popř. při zvyšování teploty taveniny na rozdíl od kovů s volným uspořádáním u nichž se jejich objem výrazně zvyšuje. Vlastnosti všech roztavených kovů se proto podobají navzájem více než vlastnosti kovů tuhých.

Teorie rojů (sibotaxisů) - vysvětluje strukturu kapalin a tavenin existencí skupin částic - rojů, sibotaxisů - vykazujících téměř stejné uspořádání jako krystalografická mřížka tuhého kovu. Tyto skupiny částic nejsou stálé ani v prostoru ani v čase. Atomy, popř. skupiny atomů mohou přecházet z jedné skupiny do druhé. Tato teorie v podstatě lépe vystihuje strukturu tavenin než předchozí představy o uspořádání na krátkou vzdálenost v přímém okolí dané částice. V taveninách se tím mohou vyskytovat různé skupiny částic (roje nebo sibitaxisy) které mají stejné uspořádání jako krystalická mřížka v tuhém stavu. Tyto skupiny částic jsou nerovnoměrně rozmístěny v celém objemu taveniny a jejich struktura je proměnná s časem a poklesem teploty. Atomy náležící k jedné skupině (např. uhlík), přechází do druhé nově vznikající skupiny se zcela jinými parametry symetrie (proto např. různé koncentrace uhlíku). Např. viskozita tavenin je tímto důsledkem dána množstvím stále vznikajících a zanikajících uspořádaných oblastí.

Frenkelova teorie děr - navazuje na předchozí teorie. Podle této teorie atomy kovů v uzlech krystalické mřížky kmitají okolo rovnovážných poloh, ve kterých jsou udržovány působením kladně nabitých atomových zbytků se společnými elektrony, které vytvářejí elektronový plyn. Čas, po který kladný zbytek atomu setrvává v rovnovážné poloze se stejnými sousedy, je malý ve srovnání s periodou kmitání a klesá exponenciálně s teplotou. Podle této teorie se tedy každý kov skládá, jak v krystalickém, tak v kapalném stavu z kladně nabitých atomů (iontů) a volně se pohybujících elektronů (fyzika kovů to označuje elektronovým „mrakem“) na vnějších valenčních vrstvách. Tyto elektrony se nepřetržitě pohybují mezi kladně nabitými atomovými zbytky a ovlivňují tak pevnost kovové vazby. Pohyb atomů závisí na teplotě, avšak pohyb elektronů se zachovává i při absolutní nule a málo jsou závislé na teplotě. Při tavení kovů vznikají v tavenině trhlinky jaké si velmi nepatrné „díry“.

Zvětšování objemu při tavení kovů vysvětluje tato teorie na základě zvětšení volného objemu v důsledku zvětšení vzdáleností mezi atomy. Rozdíl objemu kovu v kapalném

a v tuhém stavu je dle této teorie dána součtem objemů všech „děr“, které se v tavenině vyskytují.

Uvedené teorie jsou v současné době ověřovány nejrůznějšími experimenty i praktickými poznatky.

Popisem struktury roztavené litiny se zabýval VONDRÁK et al. [3]. Tito výzkumníci vycházeli z existence chemické nehomogenity, která vzniká v důsledku přidávaných příměsí. Roztavená litina obsahuje oblasti obohacené uhlíkem, uhlíkové shluky – tzv. clustery. Z důvodu vysokého procenta křemíku v litině se v tavenině tvoří lokální oblasti krystalů SiC, které jsou bohaté jak na uhlík, tak na křemík. V důsledku vysoké rozpustnosti Si a srovnatelně nízké rozpustnosti uhlíku, která se vlivem křemíku ještě více snižuje, existuje kolem rozpouštějících se krystalů SiC tavenina bohatá na Si a důsledkem je tvorba grafitu. Z oblastí SiC-grafit bohatých na křemík a nasycených uhlíkem se pak stanou oblasti, které obsahují grafit ve formě porézní „grafitové houby“, nerozpuštěné taveninou. Kromě nich zde existuje ještě množství malých aglomerátů uhlíku, které mají také určitou trvanlivost, která závisí na teplotě a difuzi. Trvanlivost uhlíkový aglomerátů ovlivňují také stopové prvky, jako např. síra, která zpomaluje rozpouštění grafitu.

U aglomerátů grafitické fáze, které mohou v tavenině delší dobu v tavenině existovat, se jedná o skupiny molekul C_n . Tyto shluky, jak uvádí VONDRÁK et al. [3] nejsou na vzorcích (metalografických výbrusech) pro světelnou mikroskopii vidět, ale současně uvádí, že působí jako prokazatelné grafitizační zárodky. Skupiny molekul (shluky C_n) působí tak dlouho, až se rozpadnou na jednotlivé molekuly až na atomy C_n . Teprve tyto atomy představují ideální stav pro vznik zárodků grafitu.

Pokud existují shluky C_n , je obsah ideálně rozpuštěného uhlíku v železe nižší než je analyticky zjištěný (celkový) obsah uhlíku. Podle toho kolik existuje nerozpuštěných shluků C_n nastává tvorba primárního austenitu při vyšší teplotě. To znamená, že shluky C_n mohou být rozhodující při tvorbě grafitu, ale také ovlivňují i krystalizaci austenitu.

Taveniny kovů současně z hlediska fyzikální chemie představují **roztoky**. V této souvislosti je třeba uvést, že tento názor na strukturu roztavené litiny má také COLLAUD [15], který litinu považuje za koloidní roztok, kde je rozpouštědlem čisté železo a koloidy tvoří molekuly chemických sloučenin základních prvků typu oxidů, nitridů, fosforů a karbidů. Koloidní částice COLLAUD [15] rozlišuje dle velikosti na hrubé 10 až 10^{-1} [mm], středně jemné 10^{-1} až 10^{-3} [mm], jemné 10^{-3} až 10^{-5} [mm] a atomární 10^{-5} až 10^{-7} [mm]. Koloidní částice o rozměrech řádově 10^{-3} až 10^{-4} [mm] mohou tvořit zárodečnou fázi grafitizace blížícími se svými rozměry atomárnímu roztoku. Naproti tomu vměstky velikosti 10^{-2} [mm] tvoří v tavenině litiny suspenzi. COLLAUD [15] považuje taveninu litiny za koloidní nebo suspenzní roztok, dle přítomných částic.

Tavenina pro výrobu litiny s lupínkovým grafitem představuje heterogenní roztok na který je možno aplikovat model reálného roztoku tavenin. Představuje tedy heterogenní taveninu, která obsahuje kovové i nekovové vměstky (grafit, sirníky, fosfory, atd.).

Toto tvrzení neplatí o tavenině pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem, která svými vlastnostmi se blíží Raoultovu zákonu, neboť obsah prvků, kromě uhlíku a křemíku, je řádově v desetinách a setinách procent. Proto také litina s kuličkovým grafitem má metalurgické vlastnosti (např. povrchové napětí a viskozitu) podobné více oceli.

V další části této práce jsou popsány charakteristiky a zákonitosti, kterými se řídí roztoky.

Obecně je známo, že existují roztoky plynné, kapalné a tuhé. V technické praxi, resp. nauce o kovech jsou známy dva typy tuhých roztoků (substituční a intersticiální). Kapalné roztoky v metalurgii tvoří soustavu roztavených kovů a strusek.

Roztoky jsou tvořeny složkami, skládají se nejméně ze dvou čistých složek. Z fyzikálně-chemického hlediska lze kteroukoliv složku roztoku považovat za rozpouštědlo nebo rozpouštěnou látku. Podle dohody rozpouštědlem je ta složka, která je ve značném přebytku. Taveniny slitin kovů, kam se řadí také litina, se skládají z velkého počtu složek.

V technické praxi existují pouze reálné roztoky, avšak pro jednoduchost se používá model ideálního roztoku a přechodové modely regulárního a atermálního roztoku. Libovolná makroskopická část roztoku, která se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy má stejné složení jako vlastní roztok, VONDRÁK et al. [3]. To vysvětluje odlišnost od mechanických směsí (nejsou stejnorodé).

2.1 Veličiny charakterizující roztoky [4], [14]

Nejdůležitější charakteristikou roztoků je jejich složení, které určuje roztoky nejen kvalitativně (obsahující složky), ale také kvantitativně (poměrná množství složek v roztoku). Koncentrace roztoků - pro vyjádření složení roztoků se užívá různých způsobů. Pro teoretické zkoumání roztoků se používají parciální molární veličiny.

a) Molový zlomek - udává poměr látkového množství i -té složky n_i ku součtu látkových množství všech složek v roztoku:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; \quad (2.1)$$

kde značí: n_i - látkové množství i -té složky [mol];

$\sum n_i$ - součet látkových množství [mol].

Výhodou rovnice (2.1) je skutečnost, že látkové množství je úměrné počtu částic a konstanta úměrnosti je Avogadrova konstanta N_A .

b) Molové procento - je stonásobkem molového zlomku. Z definice vyplývá, že součet molových procent všech složek je roven stu.

c) Hmotnostní zlomek - definuje poměr hmotnosti i -té složky m_i ku součtu hmotností všech složek tvořící roztok:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; \quad (2.2)$$

kde značí: m_i - hmotnost i -té složky [kg];

$\sum m_i$ - hmotnost všech složek roztoku [kg].

d) Hmotnostní procento - je definováno jako stonásobek hmotnostního zlomku. Součet hmotnostních procent všech složek v roztoku je roven stu.

V teoretických metalurgických výpočtech se nejčastěji setkáváme při stanovení složení roztoků v molových (molárních) zlomcích nebo v molových (molárních) procentech. V technologických výpočtech se často používají hmotnostní procenta nebo hmotnostní zlomky. Pro potřeby výpočtů metalurgických tavenin je mnohem přesnější vyjádření koncentrací jednotlivých složek pomocí molárních nebo atomárních zlomků, než prostřednictvím hmotnostních procent.

Tak např. objem, který zaujímá 1 gramatom roztaveného železa v čistém stavu v binární tavenině s křemíkem je různý, přičemž se molární objem železa v tavenině Fe-Si

mění s jeho koncentrací. To souvisí s tím, že reálné roztoky mají na rozdíl od roztoků ideálních skutečný objem menší nebo větší, než odpovídá prostému součtu objemu jednotlivých složek.

V podstatě parciální molární veličiny nejsou vlastnostmi, ale změnami vlastností, proto mohou být kladné i záporné.

e) Aktivita - vyjadřuje aktivní koncentraci, tj. skuteční podíl atomů (molekul), které nejsou jakýmkoliv způsobem v roztoku taveniny vázány a mohou se tedy efektivně podílet na fyzikálně-chemických reakcích. Roztoky a především metalurgické taveniny se vyznačují složitým meziatomovým působením, což způsobuje značné odchylky od jednoduchých zákonitostí, jimiž se řídí ideální soustavy. U většiny reálných roztoků dosahuje vzájemné ovlivňování atomů, molekul nebo iontů složek značného rozsahu, který nelze zanedbávat. Aktivitu i -té složky v roztoku vyjadřujeme vztahem:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i, \quad (2.3)$$

kde značí: a_i - aktivitu i -té složky v roztoku

x_i - molární (atomární) zlomek i -té složky;

γ_i - koeficient aktivity i -té složky.

V této souvislosti je třeba doplnit, že aktivity a aktivitní koeficienty se stanovují experimentálně, s využitím nejrůznějších metod (např. měřením rychlosti vypařování, měření tlaku, nebo z fázových diagramů). Závislosti koncentrací z uvedených měření je nutno vyjadřovat různými empirickými nebo poloempirickými vztahy.

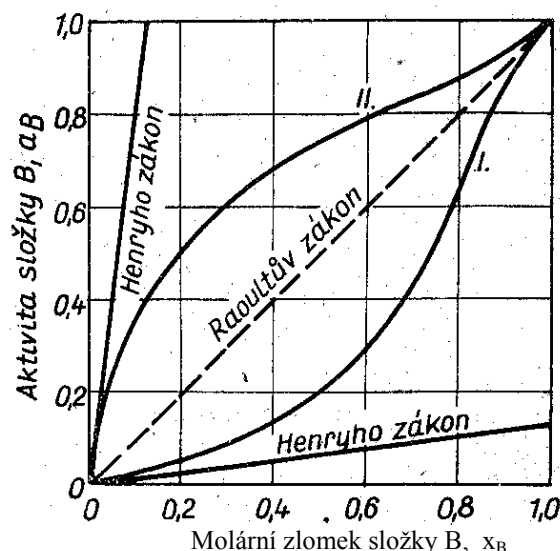
2.2 Ideální roztoky a Raoultův zákon

Pod pojmem ideální roztok rozumíme roztok, ve kterém na sebe působí částice stejnými silami bez ohledu na druh částic. Náhrada jedné částice za druhou nevede k energetickým změnám. Ideální roztok se řídí tzv. Raoultovým zákonem. Podle tohoto zákona je ve zředěných roztocích tlak páry rozpouštědla přímo úměrný jeho koncentraci. U roztoků, řídících se Raoultovým zákonem se předpokládá, že představují jednoduché atomární nebo molekulární soustavy, v nichž síly vzájemného působení mezi stejnojmennými atomy (molekulami) jsou rovnocenné silám vzájemného působení mezi různorodými atomy (molekulami). Rovnocennost vzájemného působení mezi stejnojmennými a různorodými atomy (molekulami) vylučuje jakoukoliv reakci, asociaci, disociaci nebo jakékoliv jiné ovlivňování částic v roztoku. U ideálních roztoků se aktivity i -té složky rovnají koncentracím vyjádřeným molárními zlomky i -té složky a lze psát:

$$a_{iR} = x_i \quad (2.4)$$

Z rovnice (2.4) je zřejmé, že u ideálního roztoku je koeficienty aktivit γ_i roven 1.

Na obr. 2-1 je uvedena aktivita složky B v ideálních, zředěných a reálných roztocích dále negativní a pozitivní odchylka od Raoultova zákona.



I-negativní odchylka od Raoultova zákona, II-pozitivní odchylka od Raoultova zákona

Obr. 2-1 Aktivita složky B v ideálních, zředěných a reálných roztocích, MYSLIVEC [4]

V tavenině železa se vlastnostem ideálních roztoků přibližují mangan, chrom, nikl a kobalt, a proto můžeme jejich aktivitu v roztaveném železe vyjadřovat molárním zlomkem. Většina ostatních prvků v roztaveném železe jeví pozitivní či negativní odchylku od Raoultova zákona.

U roztoků s negativní odchylkou od Raoultova zákona jsou síly vzájemného působení mezi různorodými atomy větší než mezi stejnojmennými atomy, projevuje se snaha tvořit chemické sloučeniny mezi atomy rozpouštědla a rozpuštěné látky. Aktivita prvků jsou v podobných roztocích menší než jejich koncentrace ($a_i < x_i$). Koeficienty aktivit γ_i jsou menší než 1, a protože se vzrůstající teplotou se negativní odchylka zmenšuje, s rostoucí teplotou se γ_i blíží jedné.

Roztoky s pozitivní odchylkou od Raoultova zákona se vyznačují tím, že síly vzájemného působení mezi stejnojmennými atomy jsou větší než mezi atomy různorodými. Aktivita složek u roztoků s pozitivní odchylkou jsou větší než jejich koncentrace, neboť při jejich vzájemném rozpouštění roste „efektivnost“ jejich atomů. Koeficienty aktivity γ_i jsou větší než 1 a blíží se této hodnotě se vzrůstající teplotou.

Aktivita jakékoliv složky v roztoku je obecně funkcí všech složek v roztoku, teploty a tlaku. Je-li koncentrace i -té složky v roztoku vyjádřena atomovým nebo molárním zlomkem, pak i aktivita i -té složky v roztoku musí vyjadřovat podíl z aktivity složky i v čistém stavu. Aktivita složky v čistém stavu je rovna 1, a proto aktivita jakékoliv složky v roztoku nemůže být v daném případě větší než 1. Tento závěr platí za předpokladu, že standardní stav, s nímž srovnáváme aktivitu složky i v roztoku zde představuje aktivita této složky v čistém stavu, VONDRÁK et al. [3].

2.3 Nekonečně zředěné roztoky a Henryho zákon

Pod pojmem nekonečně zředěné roztoky máme na mysli roztoky, které se nejčastěji skládají ze dvou složek a jedna složka se nachází ve velmi malé koncentraci. Nekonečně zředěné roztoky se blíží vlastnostem ideálních roztoků. Vlastnosti nekonečně zředěných

roztoků vyjadřujeme u rozpouštědla Raoultovým zákonem a u rozpuštěné látky Henryho zákonem.

Podle Henryho zákona je množství rozpuštěného plynu v nekonečně zředěném roztoku za dané teploty úměrné jeho parciálnímu tlaku nad roztokem.

$$x_i = k \cdot p_i, \quad (2.5)$$

kde značí: x_i - molární zlomek rozpuštěného plynu;
 p_i - parciální tlak plynu nad roztokem;
 k - koeficient úměrnosti

Henryho zákon je splněn pouze při velkých zředěních roztoků, čímž koeficient k má konstantní hodnotu při velmi nízkých koncentracích. Současně rovnici (2.5) lze analogicky zapsat ve tvaru:

$$a_{iH} = k \cdot x_i, \quad (2.6)$$

kde značí: a_{iH} - aktivitu i -té složky v roztoku dle Henryho zákona.

Koeficient úměrnosti k je konstantní jen v rozmezích koncentrací rozpuštěné látky, při kterých je splněn Henryho zákon. Též lze konstatovat, že reálné roztoky se blíží svými vlastnostmi roztokům řídícím se Henryho zákonem tím více, čím jsou zředěnější. Podle dosavadních zvyklostí vyjadřujeme koncentraci složky v silně zředěných roztocích váhovými procenty a konstantu k ve vztahu (2.6) označována Henryho koeficientem aktivity.

Pro standardní stav zředěného roztoku, vyjadřujeme souvislost mezi aktivitou (a_i) a koncentrací i -té složky (f_i). Lze psát: $a_{iH} = f_i \cdot [\% i]$. Hmotnostní procenta rozpuštěné i -té složky jsou vyjádřena $[\% i]$.

Pro oblasti platnosti Henryho zákona je $f_i=1$, takže $a_{iH} = [\% i]$. Při větších koncentracích rozpuštěné látky přímá úměrnost mezi aktivitou a koncentrací rozpuštěné látky již neplatí a koeficient aktivity f_i je větší nebo menší než 1. Negativní odchylka od Henryho zákona ($f_i < 1$) svědčí o zesilování vazebních sil v roztoku při zvětšování koncentrace rozpuštěné látky, u pozitivní odchylky od Henryho zákona je tomu naopak. Negativním odchylkám od Raoultova zákona odpovídají pozitivní odchylky od Henryho zákona a naopak.

Aktivita vyjádřená pomocí Henryho zákona není totožná s aktivitou vyjádřenou pomocí Raoultova zákona, proto u každé aktivity je příslušný index.

2.4 Reálné roztoky

Reálné roztoky vykazují odchylky jak od Raoultova, tak od Henryho zákona. Pro kvantitativní vyjádření těchto odchylek lze využít aktivitu a aktivitní koeficient. Pro oblast metalurgie tavenin, reálné roztoky sledoval VONDRÁK at al. [3], KALOUSEK [14], MYSLIVEC [4].

Aktivita představuje je tzv. efektivní koncentrace, tj. veličina kterou je nutno dasadit do jednoduchých formulí Raoultova nebo Henryho zákona, aby byl získán tlak složky reálného roztoku. Vzhledem k Raoultovu zákonu lze psát:

$$p = p^0 \cdot a_R, \quad \text{pro } T = \text{konst.} \quad (2.7)$$

kde značí: p – tlak páry složky reálného roztoku;
 p^0 – tlak nasycené páry čisté složky při $T = \text{konst.}$
 a_R – aktivitu vzhledem k Raoultovu zákonu.

Vzhledem k Henryho zákonu lze psát:

$$p = k \cdot a_H, \quad \text{pro } T = \text{konst.} \quad (2.8)$$

kde značí: p – tlak páry složky reálného roztoku;
 k – koeficient úměrnosti;
 a_H – aktivitu vzhledem k Henryho zákonu.

2.5 Aktivitní koeficienty ve vícesložkových soustavách

Uvažujeme-li polykomponentní soustavu, jako jsou např. litiny, se složkami A, B, C, D, E..., kdy složku A (např. Fe) považujeme za rozpouštědlo. Pak v této soustavě lze vyjádřit aktivitní koeficient složky B vzhledem k Henryho zákonu vztahem:

$$f_B^{A..E} = f_B^* \cdot f_B^C \cdot f_B^D \cdot f_B^E, \quad (2.9)$$

kde značí: f_B^* - koeficient aktivity složky B v binární soustavě A-B;
 f_B^C, f_B^D, f_B^E - vyjadřují vliv složek C, D, E na aktivitní koeficient složky B v binární soustavě A-B.

Aktivitu složky B v polykomponentním zředěném roztoku s rozpouštědlem A můžeme vyjádřit pomocí rovnice:

$$a_B = f_B' \cdot f_B^C \cdot f_B^D \dots f_B^E [\%B]. \quad (2.10)$$

V ternárních soustavách (např. A – B – E) s rozpouštědlem A lze vyjádřit vliv druhé složky C na první složku B vztahem:

$$\log f_B^C = e_B^E [\%E], \quad (2.11)$$

kde značí: e_B^C - tzv. interakční koeficient vyjadřující vliv složky E na prvek B v ternární soustavě A - B - E.

Dosazením vztahu (2.11) do rovnice (2.10) získáme rovnici:

$$\log a_B = \log f_B' + e_B^C \cdot [\%C] + e_B^D [\%D] + \dots e_B^E [\%E] + \log [\%B] \quad (2.12)$$

Rovnice (2.12) je určena pro stanovení aktivity složky B v polykomponentním zředěném roztoku s rozpouštědlem A v ternárním systému A - B - E.

Výše uvedené charakteristiky roztoků lze též použít při popisu roztoků tavenin litin. Také roztavenou litinu je možno považovat za polykomponentní roztok s poměrně vysokými hodnotami složek, které představují uhlík do 3,9 % a křemík do 2,8 %, dále je přítomen mangan, fosfor, síra, popř. další prvky. V ternárních soustavách, kde třetí složka ovlivňuje aktivitu druhé složky jsou poměry velmi složité.

3. TERMODYNAMICKÉ ZÁKONITOSTI A VLIV KYSLÍKU V ČISTÉM ŽELEZE A V BINÁRNÍCH SOUSTAVÁCH SLITIN ŽELEZA

3.1 Kyslík v tavenině čistého železa

Výzkumy ukázaly, že pro metalurgické děje v soustavě Fe-C důležitou úlohu sehraává také kyslík. To potvrzují zejména děje při výrobě ocelí. Proto také řada prací byla zaměřena na sledování vlivu kyslíku v tavenině železa. V minulosti na výskyt kyslíku v roztaveném železe existovalo několik názorů, avšak doposud tato otázka nebyla úplně vyřešena. Dřívější práce uvažovaly výskyt atomární podoby kyslíku v tavenině železa. Např. práce MYSLIVECE [4] rozšiřuje poznání o výskytu kyslíku v roztaveném železe, uvádí, že kyslík je rozpuštěn atomárně a ještě existuje těsná vazba mezi jedním atomem kyslíku a jedním atomem železa. Současně zde ještě mohou existovat, jak též uvádí MYSLIVEC [4], komplexy mezi FeO a sousedními atomy železa typu $\{FeO.nFe\}$, v nichž jsou příslušné atomy pravděpodobně v neustálém pohybu, takže v každý časový okamžik každému atomu železa přísluší jiný atom kyslíku a naopak. LINČEVSKIJ [16] doplňuje znalosti o kyslíku v tavenině železa a uvažuje přítomnost kyslíku v železe ve formě iontů O^{2-} . Podle jeho předpokladu měly ionty O^{2-} tvořit s ionty Fe^{2+} skupiny nebo komplexy, zvyšující viskozitu a snižující elektrickou vodivost roztaveného železa. Mimo existence záporných iontů kyslíku se v současnosti uvažuje i přítomnost kyslíku v železe ve formě kladných iontů. Důvodem těchto úvah je velký rozměr iontů O^{2-} , které by musely se železem tvořit substituční roztok. Je však prokázáno, že v soustavách Fe-O se v celém metalurgicky zajímavém zkoumaném koncentračním rozmezí pozoruje intersticiální charakter roztoků kyslíku v železe. Podle výzkumu BŮŽKA [12] je pravděpodobnější existence kladných iontů v mřížce železa, např. O^{4+} .

Kyslík se do taveniny železa dostává z plynné fáze, která se nachází nad roztaveným železem. Dojde-li ke kontaktu kyslíku s hladinou taveniny železa dochází k jeho rozpouštění v tavenině železe. Rozpouštění plynného kyslíku v roztaveném železe je celkově exotermická reakce. Při disociaci plynných molekul na atomy kyslíku se sice teplo spotřebovává, avšak vlastní uvolněné rozpouštěcí teplo je vyšší než spotřebované.

Fyzikálně chemické zákonitosti rozpustnosti kyslíku v tavenině železa v závislosti na teplotě zkoumal při ocelářských pochodech MYSLIVEC [4], který dospěl k následujícím vztahům. Rozpustnost kyslíku v tavenině železa probíhá podle rovnice:

$$1/2.O_2 = [O]_{Fe}, \quad (3.1)$$

kde značí: $[O]_{Fe}$ – rozpustnost kyslíku v tavenině železa.

Dále se bude podle většího zvyku pro rozpustnost kyslíku v tavenině železa užívat $[\%O]$ místo $[O]_{Fe}$.

Změnu Gibbsovy energie pro reakci (3.1) lze stanovit podle LINČEVSKÉHO [16] dle vztahu:

$$\Delta G^0_T = -71018 - 28,5T, \quad (3.2)$$

kde značí: ΔG^0_T – změnu Gibbsovy energie $[J.mol^{-1}]$;
T – teplotu $[K]$.

Po dosažení stupně nasycenosti roztoku Fe – O začne přebytný kyslík tvořit s železem chemickou sloučeninu – oxid železnatý (FeO), která se vylučuje z roztoku. Také rozpustnost kyslíku v železe je závislá na teplotě a MYSLIVEC [4] ji vyjadřuje rovnicí:

$$\log[\% O] = -\frac{6254}{T} + 2,701. \quad (3.3)$$

Také rozpustnost kyslíku v železe sledoval BŮŽEK [12] a dospěl k podobnému vztahu:

$$\log[\% O] = -\frac{6629}{T} + 2,936. \quad (3.4)$$

Tato rovnice platí pro teplotní interval (1508 až 1850 °C).

STROPKO [40] uvádí i rovnici, která platí pro teplotní interval (1850 až 2046°C):

$$\log[\% O] = -\frac{9830}{T} + 4,496 \quad (3.5)$$

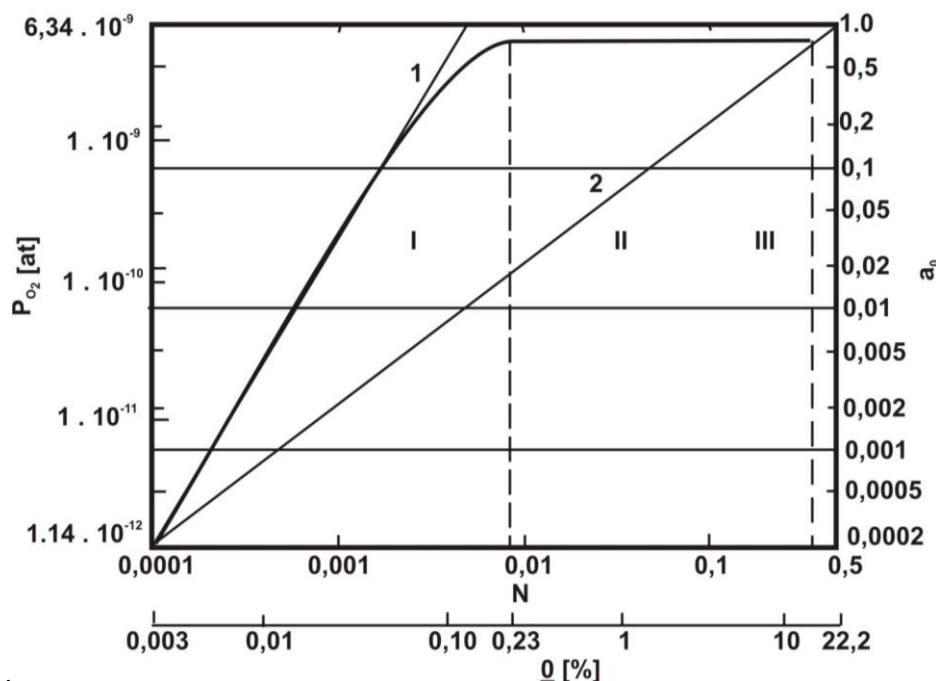
CAPTAY a STEFANESKU [50] udávají přímo vztah procentuálního vyjádření rozpustnosti kyslíku v tavenině železa, který má platnost do teploty 1900 °C:

$$[\% O] = 0,16 + 2,781 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 1523) + 3,523 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 1523)^2 \quad (3.6)$$

Maximální rozpustnost kyslíku v železe při teplotě tání je cca 0,21 %. Rozpustnosti kyslíku v železe se však uvádí v rozmezí 0,22 až 0,25%, MYSLIVEC [4].

3.1.1 Aktivita kyslíku v tavenině železa

Sledováním aktivity kyslíku v tavenině železa sledoval MYSLIVEC [4]. Jeho výzkumy ukázaly, že kyslíku v železe vykazuje velmi nízkou koncentraci cca méně než 0,06%O, vytváří zředěný roztok železa. Zředěné roztoky se řídí Henryho zákonem. STROPKO [40] i CAPTAY a STEFANESKU [50] uvádí platnost Henryho zákona do obsahu kyslíku 0,1 %. Touto problematikou se zabýval také BŮŽEK [12], viz obr. 3-1 který uvádí soustavu Fe – O pro teplotu 1600 °C



Obr. 3-1 Soustava Fe – O při teplotě 1873 [K] s vyjádřením grafického znázornění odchylky od Henryho (1) a Raoultova (2) zákona podle BŮŽKA [12]

V soustavě Fe – O byla prokázána negativní odchylka od Henryho zákona. Změna aktivity kyslíku rozpuštěného v roztaveném železe je závislá na obsahu kyslíku a na teplotě. Negativní (záporná) hodnota součinitele aktivity $-\log f_o^o$ ($\log f_o^o = e_o^0[\%O]$) roste se stoupajícím obsahem kyslíku a klesá s rostoucí teplotou. BŮŽEK [12] to vysvětluje tím, že růst součinitele aktivity s teplotou je spojen se zeslabováním vazebních sil při zvyšování teploty. Snižování součinitele aktivity s rostoucím obsahem kyslíku v roztoku je způsobeno vzrůstem vazebních sil v roztoku. Jak je z výše uvedeného zřejmé, velmi důležité jsou též hodnoty interakčních koeficientů e_o^o a koeficienty aktivity f_o^o . Hodnoty interakčních koeficientů se pohybují od -0,13 do -0,65. Pro teplotu 1600°C lze považovat za vyhovující hodnotu $e_o^o = -0,2$, jak uvádí BŮŽEK [12]. LINČEVSKIJ [16] uvádí pro teplotu 1600 °C hodnotu $e_o^o = -0,13$. Pro teplotu 1625°C hodnotu $e_o^o = -0,32$. Z uvedených hodnot je zřejmá závislost interakčního koeficientu e_o^o i na teplotě.

Pro výpočet aktivity kyslíku v tavenině železa s přítomností prvku X lze psát vztah:

$$a_o = [\%O] \cdot f_o^X, \quad (3.7)$$

kde značí: f_o^X - součinitel aktivity kyslíku v tavenině železa s prvkem X.

Při nízkých koncentracích prvku X v tavenině lze součinitel aktivity kyslíku f_o^X vyjádřit vztahem:

$$\log f_o^X = e_o^X \cdot [\%X], \quad (3.8)$$

kde značí: e_o^X - interakční koeficient kyslíku.

Interakční koeficienty jsou pro různé prvky známy, avšak hodnoty se liší dle autorů, např. STROPKO [40] uvádí hodnoty, které jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Hodnoty interakčních koeficientů podle STRAPKA [40] a CAPTAYEHO a STEFANESCA [50]

Prvek	Hodnoty interakčních koeficientů e_o^X		
	podle STROPKA [40]		podle CAPTAYEHO a STEFANESCA [50]
	průměrné hodnoty	hodnoty pro X limitující k 0	
Uhlík	Neuvádí	neuvádí	3,31
Křemík	0,1	0,3	neuvádí
Hořčík	60	550	0,085
Cer	1	9	neuvádí
Hliník	1,15	10,6	neuvádí
Mangan	Neuvádí	neuvádí	0,2
Vápník	60	550	0,15
Vanad	0,15	0,4	neuvádí
Titan	0,75	4,8	neuvádí

3.2 Vliv kyslíku na binární soustavy železa a dalšího prvku

Prvky s kyslíkem jsou schopné vytvářet chemické sloučeniny (oxidy). Této schopnosti se využívá např. při výrobě ocelí, kdy naopak chceme z taveniny železa a dalších prvků odstranit kyslík, zde tyto prvky slouží jako dezoxidační přísady. Přísada dezoxidujících prvků k roztavenému železu s rozpuštěným kyslíkem způsobuje snížení rozpustnosti kyslíku, neboť disociační napětí oxidu dezoxidujícího prvku je vždy nižší než FeO. Současně vede ke

snížení hodnoty součinitele aktivity kyslíku, neboť přítomností dezoxidačního prvku v tavenině se zesilují vazby mezi atomy kyslíku a atomy dezoxidujícího prvku.

Schopnost prvku vytvářet s kyslíkem chemické sloučeniny (oxidy) je dána změnou Gibbsovy energie. Reakce vzniku oxidu, viz tzv. Ellinghamův diagram, obr. 3-2. Čím zápornější je hodnota změny volné entalpie reakce, vyjadřující vznik oxidu, tím stálější je oxid. Každý prvek s vyšší afinitou ke kyslíku je schopen redukovat oxidy prvků, které mají nižší afinitu ke kyslíku. Má-li však tato redukce proběhnout co nejúplněji, tak aby byl produkt reakce co nejméně znečištěn redukujícím prvkem, je třeba, aby byl rozdíl mezi změnami Gibbsovy energie odpovídajících reakcí obou prvků s kyslíkem několik stotisíců [J].

Tvoří-li uvažovaný prvek několik oxidů, je vždy nejnižší oxid nejstálější. Jak je ze zákonitostí fyzikální chemie zřejmé, u všech prvků s výjimkou uhlíku se změna volné entalpie reakce s kyslíkem s rostoucí teplotou stává méně zápornou.

3.2.1 Kyslík v soustavě železo - uhlík

Uhlík je vyznaným disociačním činidlem. V litinách jeho obsah je poměrně vysoký cca 3,9 % a má značný vliv na obsah i aktivitu kyslíku. Uhlík na sebe váže kyslík a probíhá reakce:



Pro tuto reakci také lze stanovit rovnici pro výpočet Gibbsovy energie:

$$\Delta G^0_T = -35742 - 31,6.T \quad (3.10)$$

Rovnovážná konstanta pro reakci (3.9) se vypočítá dle vztahu:

$$K = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O}, \quad (3.11)$$

kde značí: p_{CO} – parciální tlak CO;
 a_C – aktivitu uhlíku;
 a_O – aktivitu kyslíku.

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě pro reakci (3.9) je podle LINČEVSKÉHO [16]:

$$\log K = \frac{1160}{T} + 2,0 \quad (3.12)$$

Vliv Boudouardovy reakce ($CO_2 + C = 2CO$) a reakce $CO + 2O = CO_2$ je soustavu Fe – C zanedbatelný. Ta např. při obsahu kyslíku v železe 0,02% a teplotě 1560°C je obsah CO_2 v plynné fázi pouze 2% CO_2 .

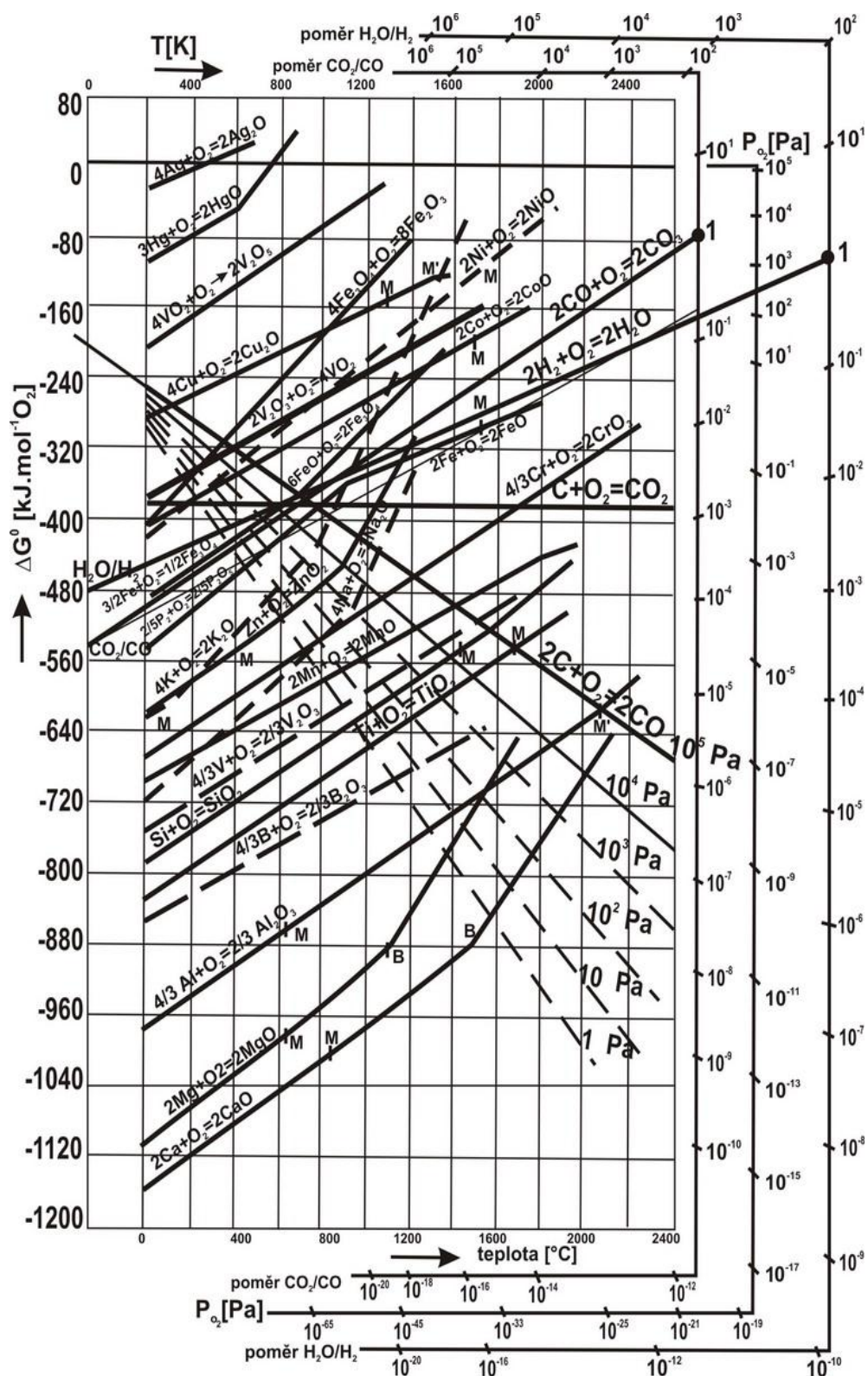
LINČEVSKIJ [16] také sledoval vliv teploty na interakci kyslíku a uhlíku v soustavě Fe - C a dospěl k závěru, že součinitel aktivity kyslíku v tavenině železa s uhlíkem je možno vyjádřit rovnicí:

$$\log f_o^c = -0,73 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\frac{39300}{RT}} \cdot [\%C], \quad (3.13)$$

kde značí: R – molovou plynovou konstantu = 8314 [J.mol⁻¹.K⁻¹];

T – teplotu [K].

Hodnoty interakčních koeficientů e_o^c kyslíku v tavenině železa s uhlíkem, které uvádí LINČEVSKIJ [16] jsou uvedeny v tabulce 3.2. Za střední hodnotu uváděných interakčních koeficientů e_o^c lze považovat $-0,448$.

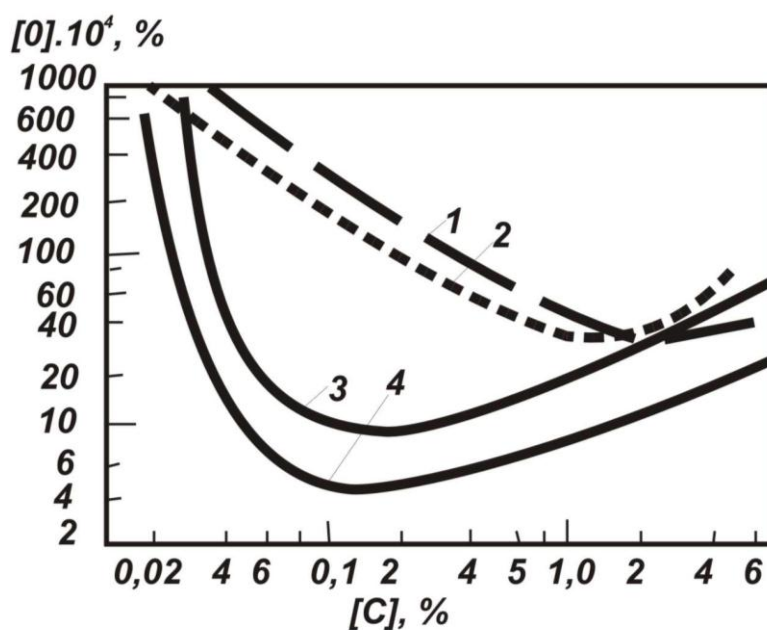


Obr. 3-2. Závislost změny Gibbsovy energie na teplotě pro reakce vzniku oxidů

Tabulka 3.2 Hodnoty interakčních koeficientů e_o^c kyslíku v tavenině železa s uhlíkem, podle LINČEVSKÉHO [16]

Teplota [°C]	Hodnota interakčních koeficientů e_o^c
1570	-0,385
1600	-0,275
	-0,510
	-0,36
	-0,65
1645	-0,275

Na obr. 3-3 je uvedena dezoxidační schopnost uhlíku při různých teplotách a tlacích v soustavě Fe – C – O podle LINČEVSKÉHO [16]. Na křivce dezoxidace železa uhlíkem je minimum při obsahu uhlíku přibližně 3% C, kterému přísluší obsah kyslíku 0,0028% O.



1 – 0,1 MPa, 2020°C; 2 – 0,1 MPa, 1600°C; 3 – 0,01 Pa, 2200°C; 4 – 0,01 Pa, 1550°C

Obr. 3-3 Dezoxidační schopnost uhlíku v soustavě Fe – C – O [16]

Minimum na křivce dezoxidace železa uhlíkem se vysvětluje převažujícím vlivem uhlíku na snižování koeficientu aktivity kyslíku, následkem čeho se zvyšuje koncentrace kyslíku od určité koncentrace uhlíku. Tento vliv převažuje nad snižováním koncentrace kyslíku při zvyšování koncentrace uhlíku v souladu se zákonem o působení aktivní hmoty.

3.2.2 Kyslík v soustavě železo - křemík

Sledováním vlivu kyslíku na soustavu Fe – Si se zabývali KOMAROV [17] a LINČEVSKIJ [16]. Potvrdili, že křemík reaguje s kyslíkem za vzniku SiO₂ podle rovnice:



KOMAROV [17] uvádí vztahy pro výpočet změny Gibbsovy energie v závislosti na teplotě pro dva teplotní intervaly:

$$\Delta G^0_T = -908690 + 175,65T \quad (298 \text{ až } 1690 \text{ K}) \quad (3.15)$$

$$\Delta G^0_T = -946250 + 197,88T \quad (1690 \text{ až } 1996 \text{ K}) \quad (3.16)$$

Hodnota rovnovážné konstanty v závislosti na teplotě pro rovnici (3.15) lze vypočítat ze vztahu uváděného KOMAROVEM [17]:

$$\log K_{Si} = -\frac{27860}{T} + 10,28 \quad (3.17)$$

Interakční koeficienty e_0^{Si} uváděné v literatuře vykazují dle autorů různé hodnoty, např. FRAGE et al. [18] uvádí od -0,200 do -0,15; KOMAROV [17] od 0,102 do -0,138.

Rozpustnost kyslíku v tavenině železa s křemíkem se zabýval LINČEVSKIJ [16]. V tabulce 3 – 3 jsou uváděné hodnoty rozpustnosti kyslíku pro různé obsahy křemíku v tavenině podle LINČEVSKÉHO [16]. Z této tabulky je patná minimální rozpustnost kyslíku, která je 0,0025 %O při obsahu 4% Si.

Tabulka 3-3 Hodnoty rozpustnosti kyslíku v tavenině soustavy Fe –Si podle LINČEVSKÉHO [16]

Obsah křemíku [%]	Obsah kyslíku [%]
0,01	0,047
0,1	0,015
1	0,0048
2	0,0034
3	0,0029
4	0,0025

3.2.3 Kyslík v soustavě železo – hořčík

Kyslík vykazuje dle Ellinghamova diagramu, viz obr. 3-2, značnou afinitu k hořčíku a reaguje dle chemické rovnice, jak potvrdil výzkum VONDRÁK [8]:



Změna Gibbsovy energie pro tuto reakci činí:

$$\Delta G^0_T = -143572 + 37,56T \quad (3.19)$$

Hodnotu rovnovážné konstanty v závislosti na teplotě pro reakci (3.18) lze vypočítat dle rovnice:

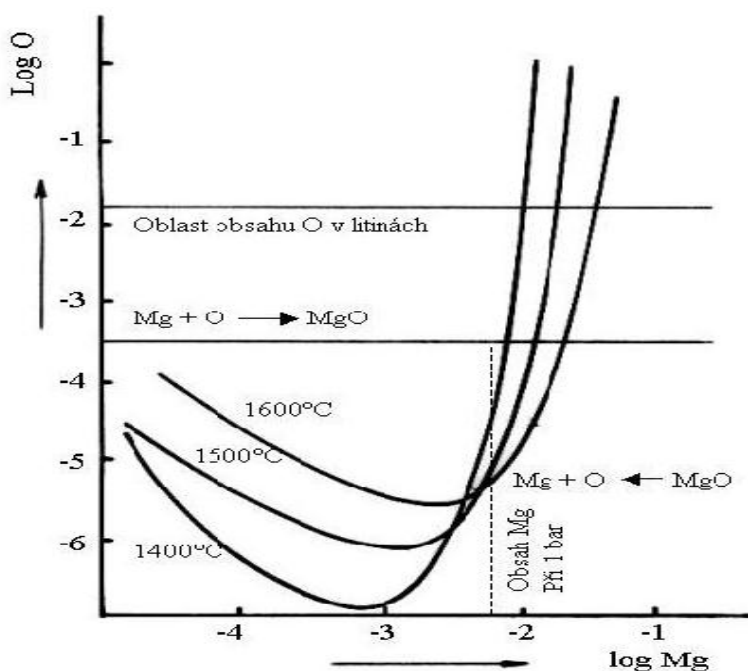
$$\log K = \frac{-31375}{T} + 8,2 \quad (3.20)$$

Sledováním hodnot interakčních koeficientů Mg se zabývali BŮŽEK [12] a VONDRÁK [8], avšak uváděné hodnoty jsou velmi odlišné. BŮŽEK [12] uvádí pro teplotu 1600°C jako doporučenou průměrnou hodnotu pro reálný roztok $-e_O^{Mg} = 60$ a pro velmi

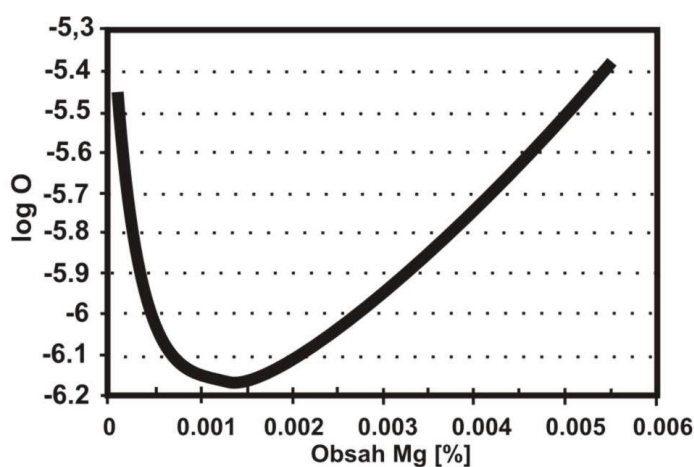
zředěný roztok hodnotu $-e_O^{Mg} = 550$. VONDRÁK [8] uvádí teplotní závislost interakčního koeficientu hořčíku:

$$\log(-e_O^{Mg}) = \frac{10744}{T} - 3,549 \quad (3.21)$$

Na obr. 3-4 je uveden průběh izoterm pro reakci $Mg - O$, které vypočítal VONDRÁK [8] pro teploty 1400, 1500 a 1600°C. Na obr. 3-5 je zobrazena izoterma pro 1500°C VONDRÁK [8]. Izoterma vykazuje minimum, při kterém je v rovnováze $1,29 \cdot 10^{-3} \% Mg$ a $6,84 \cdot 10^{-7} \% O$. Koncentrace Mg $5,5 \cdot 10^{-3}$ odpovídá bodu varu Mg při teplotě 1500°C a tlaku 1 bar (0,1 MPa).



Obr. 3-4 Průběh izoterm (pro teplota 1400, 1500 a 1600 °C) pro soustavu Mg-O podle VONDRÁKA [8]



Obr. 3-5 Izoterma (pro teplotu 1500 °C) soustavy Mg-O podle VONDRÁKA [8]

3.2.4 Kyslík v soustavě železo – mangan

Mangan v soustavě se železem reaguje s přítomným kyslíkem podle rovnice:



Sledováním kyslíku na soustavu Fe-Mn se zabýval LINČEVSKIJ [16] a uvádí, že v závislosti na obsahu manganu v tekutém železe jsou produkty dezoxidace typu $mMnO \cdot (1-m)FeO$ v tekutém nebo tuhém stavu. Při 1600°C a 2,5% Mn se tvoří čistý MnO. Teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce (3.22) je:

$$\ln K = -\frac{25270}{T} + 12,55 \quad (3.23)$$

V tabulce 3-4 jsou uvedeny hodnoty interakčních koeficientů e_o^{Mn} pro různé obsahy Mn dle LINČEVSKÉHO [16].

Tabulka 3-4 Hodnoty interakčních koeficientů e_o^{Mn} pro různé obsahy Mn podle LINČEVSKÉHO [16]

Obsah manganu [%]	Hodnoty interakčních koeficientů manganu e_o^{Mn} [1]
1,0	0
1,3	-0,075
1,6	-0,026
1,7	-0,020
2,0	-0,0203
3,0	-0,026
4,5	-0,018
6,0	-0,028
<i>Střední hodnota udávaných interakčních koeficientů je -0,023</i>	

4. VLIV KYSLÍKU V TAVENINÁCH GRAFITICKÝCH LITIN

Taveniny grafitických litin (především litiny s kuličkovým a červíkovitým grafitem) jsou velmi složité soustavy, při jejich výzkumu je důležitá aplikace zákonů termodynamiky z důvodu objasnění fyzikálně-chemických procesů, které probíhají v průběhu matelurgické přípravy taveniny. Tyto děje přispívají k objasnění termodynamické stability nebo nestability možných reakcí při tavení. Vzájemné chování prvků přítomných v tavenině je dáno jejich hmotnostním zastoupením vyjádřené koncentrací v procentech a teplotou taveniny a z nich odvozenou aktivitou. Přičemž se vyhodnocuje aktivita prvků přítomných v tavenině litiny a z toho vyplývají vzájemné reakce mezi těmito prvky.

Z tohoto hlediska nás zajímají chemické reakce prvků přítomných v tavenině a dále prvků, které do taveniny vnášíme při mimopecním zpracování. Jsou to především prvky uhlík, křemík, hořčík, vápník, hliník, barium a stroncium. Značný význam má kyslík, popř. vodík a dusík. Kyslík tvoří podstatnou část chemických reakcí v tavenině litiny, proto je sledování aktivity kyslíku věnováno řešení této doktorské práce. Vliv plynů na roztavenou litinu jsme schopni hodnotit dle interakčních koeficientů, jak vyplývá z kapitoly 3.

Jedním z rozhodujících činitelů působících na plyny v tavenině litiny je způsob tavení a použití tavícího agregátu, v této souvislosti uvádí VONDRÁK et al. [3] přibližný obsah plynů v roztavené litině, viz tabulka 4-1.

Tabulka 4-1 Přibližný obsah plynů v tavenině litiny, podle VONDRÁKA et al. [3]

Druh litiny	Tavící agregát	Množství plynu [ppm]		
		kyslík	vodík	dusík
LLG pro automobily	studenovětrnná kuplovna	14 až 26	nesledováno	nesledováno
LLG	studenovětrnná kuplovna	42 až 86	nesledováno	nesledováno
LLG vyráběná odstředivým litím	horkovětrnná kuplovna	5 až 7	0,8 až 0,9	11 až 17
LLG pro automobily	kuplovna s kyselou vyzdívkou	10 až 14	nesledováno	nesledováno
LLG pro automobily	kuplovna vyzděná šamotem	5 až 6	1,0 až 1,3	58 až 63
LLG - legovaná	indukční pec	120	5,2 až 6,6	110
LLG	indukční pec	10 až 34	nesledováno	nesledováno
LLG	elektrická oblouková pec	29 až 63	nesledováno	nesledováno
LKG	elektrická oblouková pec	9 až 64		
LTG s černým lomem	studenovětrnná kuplovna	64 až 104	1,0 až 1,1	101 až 103
LTG	duplex -elektrická pec	35 až 43	1,8 až 2,0	80 až 94
LTG s černým lomem	duplex -elektrická pec	14	0,9	100
LTG s bílým lomem	horkovětrnná kuplovna	23 až 52	1,0 až 2,0	111 až 114

Austenitické litiny	elektrická oblouková pec (oblast hoření oblouku)	4	0,9	1700 až 1800
Surové železo	vysoká pec	5 až 15	1,1 až 2,7	18 až 105

Vysvětlivky: LLG – litina s lupínkovým grafitem; LKG – litina s kuličkovým grafitem
LTG – litina s temperovaným grafitem; SŽ – surové železo.

Kyslík je obsažen v roztavené litině v nižších koncentracích než v oceli. Celkový obsah kyslíku v litině je přítomen jako volný (rozpuštěný) a jako vázaný ve sloučeninách, resp. v oxidech. Hodnoty celkového obsahu kyslíku v tavenině litiny dle jednotlivých autorů a metod výroby litiny nebo jiných kritérií je uveden v tabulce 4-2.

Z Ellinghamova diagramu, viz obr. 3-2, je patrná stabilita těchto oxidů: CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂. Ze základů fyzikální chemie vyplývá, že méně stabilní oxidy mohou být redukovány přidávkou silnějšího dezoxidovadla za vzniku stabilnějšího oxidu. Z obr. 3-2 je též patrné, že Gibbsova energie všech oxidů s výjimkou CO roste s teplotou. Gibbsova energie tvorby CO naopak s teplotou klesá. To má velký význam pro metalurgii a to značí, že uhlík při vyšších teplotách je schopen redukovat (rozkládat) všechny oxidy.

Tabulka 4-2 Celkové obsahy kyslíku v litinách vyráběných různým způsobem dle jednotlivých autorů

Typ tavícího agregátu	Obsah kyslíku O [%]	Autor
Studenovětrná kuplovna, výroba LLG	0,0042 až 0,0086	VONDRÁK a KYNCL [52]
Indukční pec, výroba LLG	0,001 až 0,0034	
Oblouková pec, technologie s oxidací, výroba LLG,	0,0029 až 0,0063	
LLG, oblouková pec, technologie bez oxidace	0,0030 až 0,0053	
Oblouková pec, před zpracováním Mg	0,0064	
Oblouková pec, po zpracování Mg	0,0038	
Oblouková pec, před zpracováním Mg	0,0022	
Oblouková pec, po zpracování Mg	0,0009	
Oblouková pec, před zpracováním Mg	0,0043	
Oblouková pec, po zpracování Mg	0,0024	
Oblouková pec, před zpracováním Mg	0,00034 až 0,00053	SÝKORA [35]
Oblouková pec, po zpracování Mg	0,0003 až 0,00045	
Indukční pec	0,0001 až 0,00034	
Hodnoty v LLG	0,0005 až 0,01	HUGNES [26]
Před zpracováním Mg	0,007 až 0,009	SOLNCEV [25]
Po zpracování Mg	0,0014 až 0,0048	
Litina s % Cr	0,009	TEJCH [36]

LEKAKH [30] i HUMMER [1] dospěli k závěru, že oxidy působí jako krystalizační zárodky pro nukleaci grafitu. KUSAKAWA [29] uvádí, že grafit nejjednodušší krystalizuje na částicích SiO₂ a La₂O₃. Při zvyšování obsahu kyslíku v tavenině litiny, kyslík nejprve vykazuje grafitizační účinek (především působením SiO₂, jako grafitizačních zárodků). HUMMER [2] dodává, že nukleace SiO₂ je heterogenní, jako nukleační zárodky pro SiO₂

slouží oxidy prvků s vyšší slučivostí vůči kyslíku (Al, Ca, Ba, Ce). Při vyšších teplotách může být SiO_2 i stabilnější oxidy redukován uhlíkem. Redukce oxidů uhlíkem znamená snížení počtu krystalizačních zárodků a tedy zhoršení grafitizačních schopností litiny, což potvrzuje HUMMER [1] i SÝKORA [35]. Také ŠENBERGER [11] dospěl k poznatku, že s redukcí oxidů uhlíkem je spojen i pokles celkového obsahu kyslíku v litině při zvyšování teploty.

Naopak KUSAKAWA [28] zdůrazňuje, že při dalším zvyšování obsahu kyslíku je jeho účinek značně karbidotvorný.

VONDRÁK [24] sleduje vliv kyslíku na grafitizaci, současně uvádí působení oxidů jako zdroj grafitizačních zárodků. Také poukazuje na kyslík, který ovlivňuje aktivitu uhlíku. Při odstranění kyslíku z roztoku (např. jeho vazbou na oxidy) se prudce zvyšuje aktivita uhlíku a tím dochází ke snížení jeho rozpustnosti.

4.1 Vliv kyslíku na nukleaci a růst kuličkového grafitu

Výzkumy prováděné HUMMEREM [2], EBNEREM [22] KONEČNÝM [6], [9], [10], [45], ŠENBERGEM [11] a dalšími výzkumníky ukázaly, že kyslík významným způsobem ovlivňuje tvorbu kuličkového grafitu, avšak na tento proces existuje podle dostupné literatury několik názorů. Žádný názor, resp. teorie, nebyl dosud jednoznačně prokázán. Všechny tyto teorie zabývající se tvorbou kuličkového grafitu zdůrazňují značný význam kyslíku a také síry. Tyto prvky rozpuštěné v tavenině litiny sehrávají důležitou úlohu a působí jako povrchově aktivní látky, jak uvádí např. VONDRÁK [24] a BŮŽEK [23], které ovlivňují růst kuličkového grafitu. FRAGE et. al. [18] sledoval tavení litiny s nízkým obsahem křemíku (cca 1,9%) ve vakuu a dospěl k závěru, že významný vliv má na vznik kuličkového grafitu kyslík a síra. Současně bylo při tomto tavení prokázáno, že kuličkový grafit se vytváří i bez přítomnosti modifikačních prvků. Tuto tendenci lze vysvětlit zvýšením povrchového napětí tekutého kovu, který byl vytvořen při tomto typu tavení litiny. Jak je známo, v důsledku přidání povrchově aktivní látky (resp. modifikátoru) do taveniny litiny vzroste povrchové napětí o 30 až 50%. V důsledku slabých vazebných sil mezi základními rovinami krystalu grafitu vznikají podmínky pro vytvoření minimálního povrchu krystalu grafitu. Heterogenitu a vliv prvků při krystalizaci kuličkového grafitu litiny sledovala MÜNSTEROVÁ et al. [42]. Při řešení předpokládala, že každá částice grafitu roste na samostatném zárodku, v této souvislosti se však nezabývala vlivem kyslíku na krystalizaci grafitu.

Působení kyslíku v tavenině litiny lze shrnout do těchto poznatků:

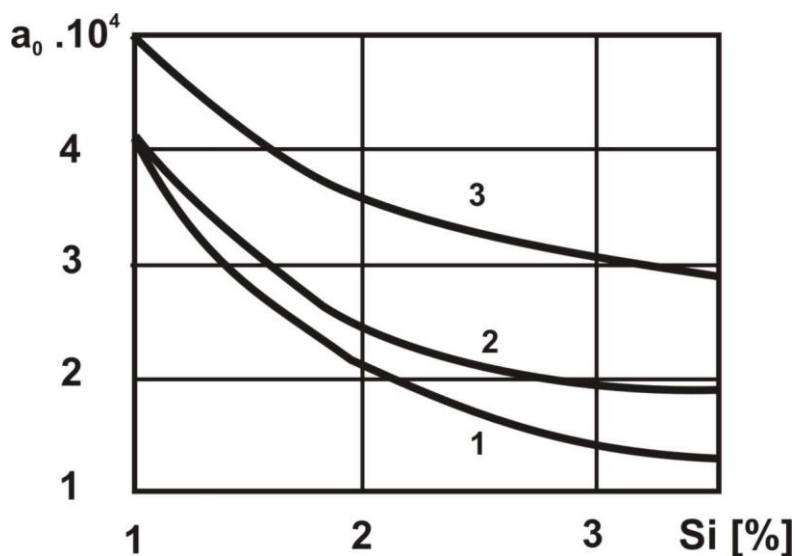
1. Vázaný v sloučenině SiO_2 snižuje podchlazení taveniny;
2. Důsledek dezoxidačních procesů je očkování taveniny, jejichž produkty poskytují v daném časovém okamžiku zárodky pro grafitizaci;
3. Ovlivňuje povrchové napětí taveniny litiny na hranici grafit – tavenina;
4. Ve vyloučených silikátech může kyslík přes reakce s uhlíkem způsobit v odlitku podpovrchové bodliny;
5. Reakce kyslíku s modifikátorem oslabuje funkci modifikátoru.

4.2 Aktivita kyslíku v litinách

Jak již bylo konstatováno, celkové množství kyslíku v litinách je dáno součtem kyslíku vázaného v chemických sloučeninách a kyslíku volného. Volný kyslík se označuje jako metalurgicky aktivní kyslík. Sledujeme jeho koncentraci, resp. jako aktivní koncentraci – *aktivitu*.

Aktivita kyslíku je v tavenině litiny v důsledku přítomnosti prvků s vysokou afinitou ke kyslíku (C, Si, popř. Mg u LKG) poměrně nízká, pohybuje se řádově v desetinách nebo jednotkách ppm.

Aktivita kyslíku v litinách s lupínkovým grafitem - při výrobě litiny s lupínkovým grafitem je aktivita kyslíku ovlivňována především uhlíkem a křemíkem. Také oba prvky snižují rozpustnost kyslíku v tavenině a současně snižují aktivitní koeficient kyslíku (hodnota interakčních koeficientů e_O^C je mírně vyšší než e_O^{Si}). Touto problematikou se zabýval LEKAKH [30]. Podle jeho experimentálních výsledků změna obsahu křemíku v množství 1 - 2,5 % ovlivňuje aktivitu kyslíku. Grafické znázornění výsledků výzkumu LEKAKHA [30] je na obr. 4-1. Zde je uvedena závislost aktivity kyslíku na obsahu křemíku v tavenině litiny pro různé obsahy uhlíku a různé teploty.

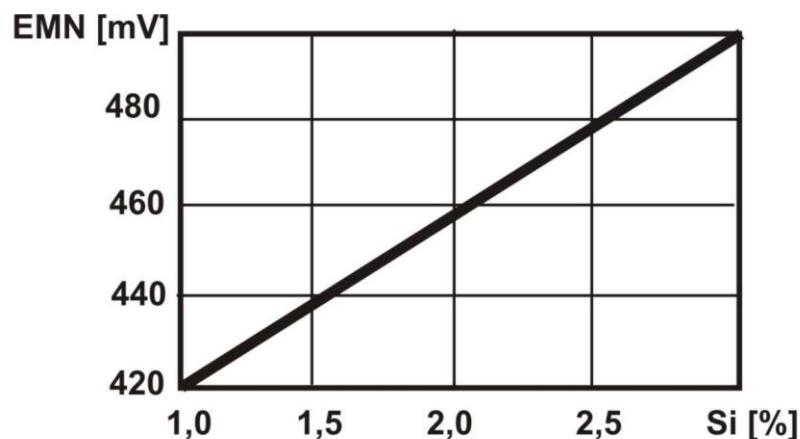


1 – LLG se 3,5 %C, teplota taveniny 1380 °C; 2 – LLG se 3 % C, teplota 1380 °C;
3 – LLG se 3,5 %C, teplota taveniny 1420 °C

Obr. 4-1 Vliv obsahu křemíku na aktivitu kyslíku v tavenině LLG s různým obsahem uhlíku a při určité teplotě taveniny podle LEKAKHA [30]

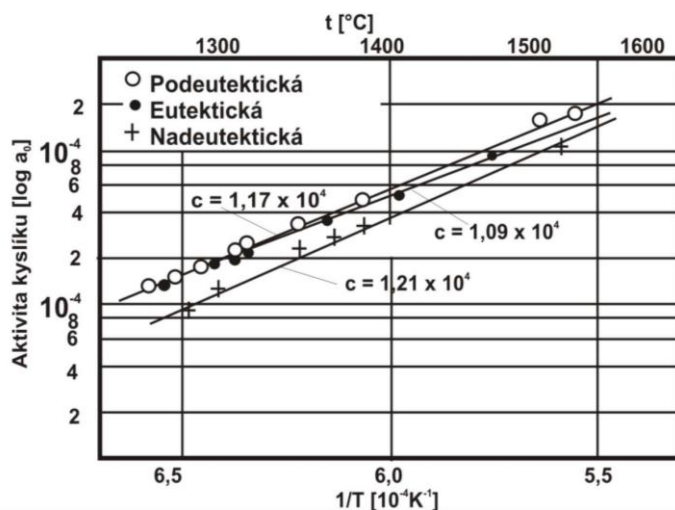
V současné době existují metody rychlého stanovení aktivity kyslíku. V současnosti lze aktivitu kyslíku v tekuté litině s dostatečnou přesností měřit pomocí kyslíkových koncentračních článků, které umožnily výzkum působení kyslíku v litinách nejen z hlediska celkového obsahu kyslíku, ale i z hlediska jeho aktivity.

Těmto metodám je věnována další kapitola této práce. Jde v podstatě o měření EMN (elektromotorického napětí) na kyslíkovém koncentračním článku. Též touto problematikou se zabýval LEKAKH [30], který sledoval závislost EMN na obsahu Si v tavenině LLG s obsahem uhlíku od 3,2 do 3,5 %, viz obr. 4-2.



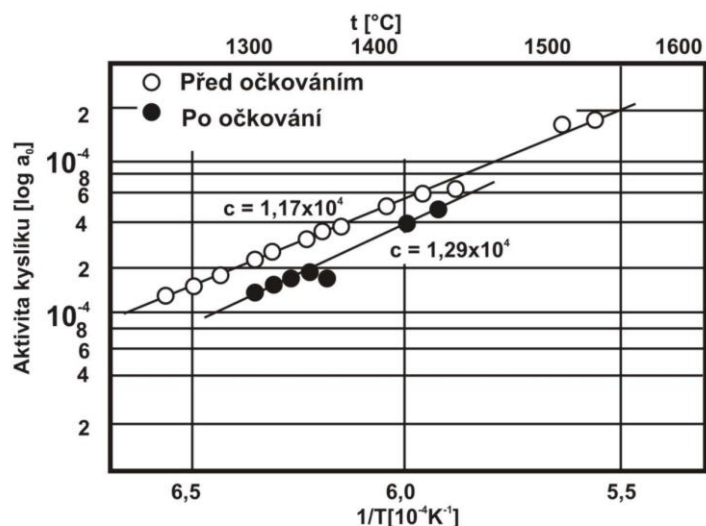
Obr. 4-2 Závislost EMN na obsahu Si v tavenině LLG s obsahem 3,2 až 3,5%C , podle LEKAKHA [30]

Také KUSAKAWA [28] sledoval vliv změny chemického složení litiny s lupínkovým grafitem na aktivitu kyslíku. K tomuto účelu použil speciální laboratorní zařízení pro měření aktivity kyslíku. Výsledky výzkumu soustředil na sledování aktivity kyslíku v LLG se složením podeutektickým, eutektickým a nadeutektickým, viz obr. 4-3. Současně sledoval aktivitu kyslíku v tavenině litiny neočkované a očkované, viz obr. 4-4. Hodnoty aktivity kyslíku odpovídají ($\log a_0$) a jsou uvedeny v závislosti na teplotě v průběhu ochlazování litiny.



LLG podeutektická - 3,0 % C, 1,5 % Si; LLG eutektická - 3,5 % C 2,4 % Si;
LLG nadeutektická - 3,8 % C, 2,5 % Si

Obr. 4-3 Aktivita kyslíku v LLG s podeutektickým, eutektickým a nadeutektickým složením při ochlazování, KUSAKAWA [29]



Obr. 4-4 Závislost log aktivity kyslíku na teplotě před a po očkovaní taveniny LLG pondeutické, v průběhu ochlazování KUSAKAWA [29]

Jak je z výsledků aktivit kyslíku, prováděných na našem pracovišti KONEČNÝM et al. [6] patrné, aktivita kyslíku pro litiny LLG je závislá na teplotě taveniny. Při nižší teplotě taveniny jsou také hodnoty aktivity kyslíku nižší. Tak např. pro LLG (3,4 %C a 1,95 %Si) je aktivita kyslíku při teplotě 1360 °C 0,45 [ppm], při teplotě 1450 °C je cca 1 [ppm] a při teplotě 1500 °C je 2,25 [ppm]. Současně také KONEČNÝ et al. [6] měřil EMN tavenin nemodifikovaných litin v různých tavících a udržovacích pecích (v sifonu kuplovny GHF, udržovací peci JUNKER v pánvi po odlití z předpecí, v pánvi po grafitizačním očkovaní a v kelímku indukční elektrické pece). Z těchto hodnot vypočítal aktivity kyslíku podle rovnic (5.2) a (5.5). Charakteristické příklady vybrané z celého souboru stanovených aktivit kyslíku jsou uvedeny v tabulce 4-3.

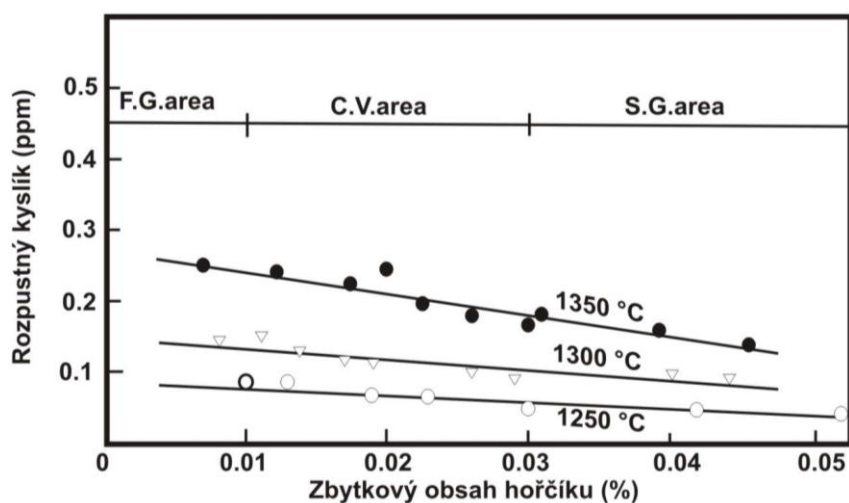
Aktivita kyslíku v modifikovaných litinách (LČG a LKG) – je sledována především s ohledem ověření účinnosti procesu modifikace taveniny před odléváním. Jak je obecně známo, pro dosažení potřebného modifikačního účinku musí být v tavenině litiny rozpuštěno dostatečné množství modifikátoru.

V tavenině litiny existuje rovnováha mezi množstvím rozpuštěného hořčíku a kyslíku. Podle této zákonitosti, resp. podle množství rozpuštěného hořčíku a aktivitou kyslíku je možno sledovat účinnost prováděné modifikace na základě měření aktivity kyslíku.

Sledováním vlastností taveniny litiny a měřením aktivity kyslíku se zabývali KUSAKAWA [29] a LEKAKH [30]. Zde KUSAKAWA použil stejné laboratorní zařízení jako při sledování aktivity kyslíku v litinách s lupínkovým grafitem. KUSAKAWA [29] se při této příležitosti také zabýval sledováním závislosti mezi experimentálně naměřenými aktivitami kyslíku a zbytkovým hořčíkem, viz obr. 4-5. Na tomto obrázku jsou také uvedeny oblasti pro platnost existence lupínkového, červíkovitého a kuličkového grafitu. KUSAKAWA je také přesvědčen, že na základě naměřené aktivity kyslíku v tavenině litiny a teploty je možno predikovat morfologii grafitu v odlévané litině. I u tohoto typu litin LEKAKH [30] provedl měření EMN (elektromotorického napětí) a sledoval jeho souvislost s množstvím zbytkového hořčíku, viz obr. 4-6.

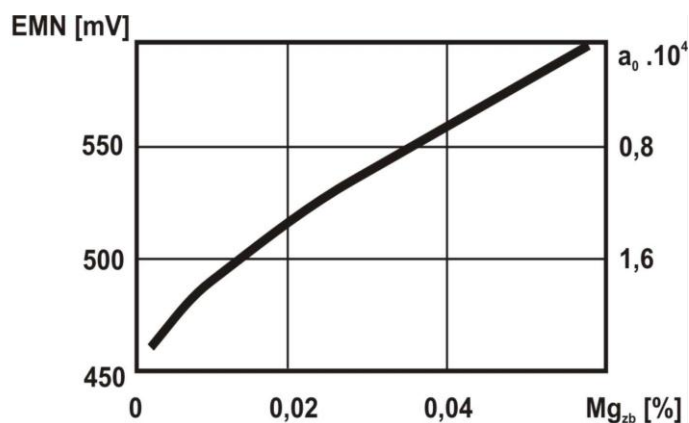
Tabulka 4-3 Hodnoty aktivit kyslíku tavenin nemodifikovaných litin v různých tavících a udržovacích pecích podle KONEČNĚHO [6]

Místo měření taveniny	Teplota taveniny [°C]	EMN [mV]	Aktivita kyslíku a_O [ppm] dle rovnice ČSAV (5.5)	Aktivita kyslíku a_O [ppm] dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Kuplovna GHF – sifon	1511	- 158	2,10	2,15
Udržovací pec JUNKER	1407	- 131	0,94	1,41
Pánev po odlití z předpece	1393	- 132	0,80	1,28
Pánev po grafitizačním očkovaní	1375	- 141	0,56	0,97
Kelímek elektrické indukční pece	1508	-156	2,10	2,05
	1504	- 162	1,87	1,85
	1461	- 165	1,13	1,33
	1451	- 160	1,09	1,34



F.G. area – oblast lupínkového grafitu; C.V. area – oblast červíkovitého grafitu;
S.G. area – oblast kuličkového grafitu

Obr. 4-5 Souvislost mezi aktivním kyslíkem a zbytkovým hořčíkem, s vyznačením oblastí vzniku známých typů grafitu, KUSAKAWA [29]

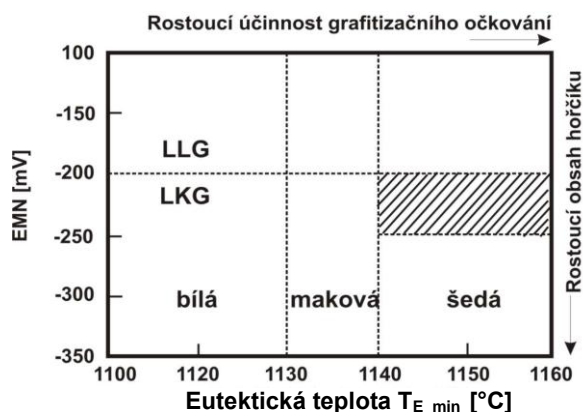


Obr. 4-6 Souvislost mezi EMN, aktivitou kyslíku a zbytkovým hořčíkem, podle LEKAKHA [30]

KUSAKAWA et al. [29] sledoval také aktivitu kyslíku ternární soustavy Fe-Mg-Si, která díky přítomnosti Mg se teoreticky nejvíce přibližuje reálným podmínkám výroby litiny s kuličkovým grafitem. Sledováním aktivity kyslíku při výrobě litin s kuličkovým grafitem se zabýval HUMMER [2], který uvádí hranici aktivity kyslíku v tavenině. Tato hodnota činí 10^{-7} ppm. To znamená, že když bude v tavenině litiny naměřena nižší hodnota aktivity kyslíku než 10^{-7} ppm je předpoklad, že získáme litinu s kuličkovým grafitem. Současně také HUMMER [1] sledoval závislost aktivity kyslíku na tvaru grafitu.

Sledováním aktivity kyslíku se v našich podmínkách výroby modifikované litiny zabýval také ŠENBERGER [11], který uvádí pro obsah hořčíku 0,038 až 0,047 % vztah pro výpočet aktivity kyslíku: $\log a_0 = -10759/T + 1,49$. Tento vztah byl získán experimentálně na základě kontinuálního měření aktivity kyslíku taveny po jejím odlití do slévárenské formy.

Také EBNER [22], který sledoval aktivity kyslíku v modifikovaných litinách, v této souvislosti upozorňuje na skutečnost, že z hodnoty EMN, resp. a_0 lze určit pouze zda je modifikace litiny dostatečná (obsah zbytkového hořčíku). K vyhodnocení naměřených hodnot EMN doporučuje používat tzv. plošný diagram, viz obr. 4-7, který určuje oblast optimálního stavu taveniny vymezenou hraničními hodnotami eutektické teploty a EMN. Diagram byl sestaven na základě modifikaci předslitinou VL-NiMg15.



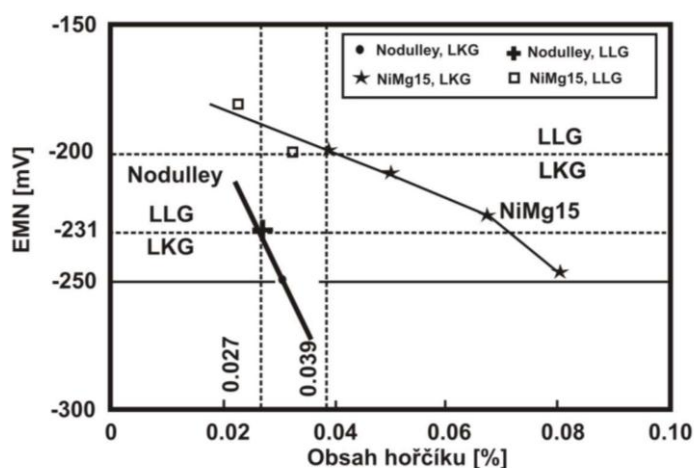
Obr. 4-7 Souvislost mezi EMN, eutektickou teplotou, účinností očkovaní a obsahem křemíku s vymezením oblasti optimálního stavu taveniny (šrafovaná) podle EBNERA [22]

Jak je z obr. 4 – 7 patrné, pro litinu s kuličkovým grafitem odpovídá optimální stav taveniny hodnotě EMN - 200 až -250 [mV] a hodnotě eutektické teploty 1140 až 1160 [°C].

U litin s kuličkovým grafitem LEKAKH [30] sledoval vliv prvků (Mg, Ca, Ce, Al, Ba a dalších aktivní prvky), které jsou přítomné ve slitinách používaných k výrobě litiny s kuličkovým, popř. červíkovitým grafitem. Tyto prvky vytváří reakce s kyslíkem a sírou. Při výrobě ocelí, jak uvádí BŮŽEK [23], probíhají přednostně reakce mezi KVZ (kovy vzácných zemin) s kyslíkem. Při výrobě litin tento typ reakcí neprobíhá jako prvotní, ale průběh reakcí souvisí s obsahem nečistot, charakterem a množstvím použitého modifikátoru.

Přítomnost všech těchto prvků v tavenině litině výrazně snižuje aktivitu kyslíku. v litině. Modifikace hořčíkem je doprovázena prudkým snížením aktivity kyslíku, ale v porovnání se zpracováním vápníkem má přítomnost síry větší vliv na zpomalení dezoxidace velkými přídávky hořčíku. Proces odsíření začíná až po tom, co byla tavenina dostatečně dezoxidována hořčíkem.

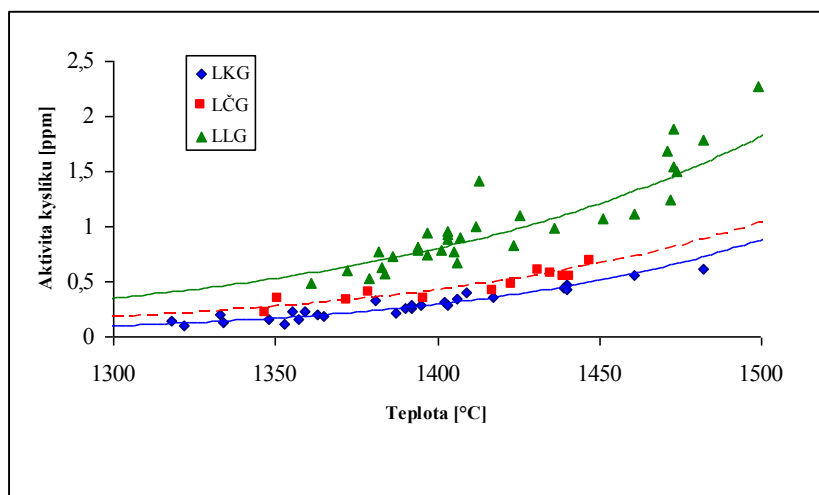
V souvislosti se sledováním vhodných modifikátorů při výrobě těchto typů litin je také důležitá práce EBNERA [22]. Ten prováděl za použití různých modifikátorů (Nodulloy a NiMg15) sledování aktivity kyslíku, resp. EMN s ohledem na tvorbu kuličkového grafitu. Ze získaných výsledků sestavil závislost EMN kyslíkového článku na obsahu hořčíku při použití výše uvedených modifikátorů, viz obr. 4-8.



Obr. 4-8 Závislost EMN na obsahu hořčíku při použití modifikátorů (Nodulloy a NiMg), podle EBNERA [22]

Z obr. 4-8 je patrné, že daný typ modifikátoru ovlivňuje hodnotu kritéria pro dosažení kuličkového grafitu.

KONEČNÝ [6], [9], [10], [45], jako jeden z mála autorů, ve svých publikacích uvádí konkrétní hodnoty aktivity kyslíku v závislosti na teplotě taveniny pro litinu s lupínkovým, červíkovým a kuličkovým grafitem. Z jeho prací je zřejmé, že litina s lupínkovým grafitem vykazuje při srovnatelné teplotě taveniny nejvyšší hodnotu aktivity kyslíku. Poněkud nižší je aktivita kyslíku v litině s červíkovým grafitem a nejnižší hodnotu aktivity kyslíku v tavenině litiny s kuličkovým grafitem. Hodnoty aktivity kyslíku byly vypočítány na základě změřené velikosti příslušného EMN a vypočítány s použitím vztahu ČSAV, viz kapitola 5. Teplotní závislost aktivity kyslíku pro různé typy grafitických litin je uvedena na obr. 4-9.

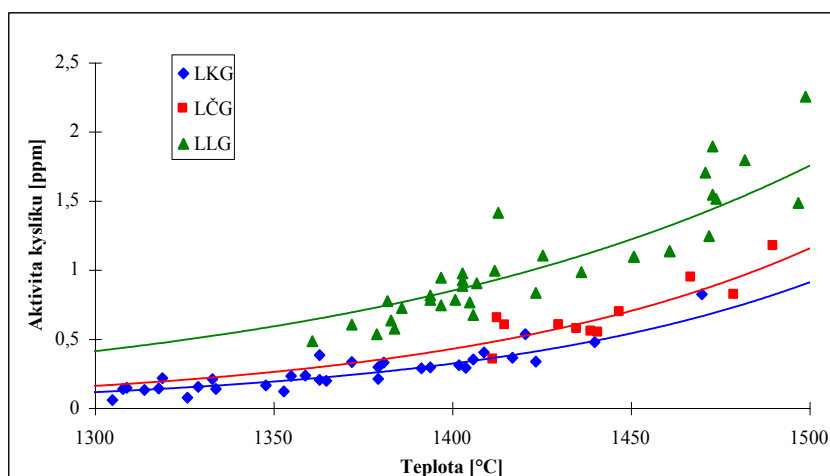


Obr. 4 - 9 Závislost aktivity kyslíku na teplotě taveniny pro LLG, LČG a LKG, výpočet a_o proveden podle rovnice ČSAV, KONEČNÝ et al.[6]

Z obrázku 4-9 je zřejmé, že pro LČG jsou pro určité teploty taveniny tyto hodnoty aktivity kyslíku: pro teplotu 1300 °C je $a_o = 0,19$ [ppm], pro teplotu 1350 °C $a_o = 0,17$ [ppm], pro teplotu 1400 °C je $a_o = 0,45$ [ppm], pro teplotu 1450 °C je $a_o = 0,73$ [ppm], pro teplotu 1480 °C je $a_o = 0,90$ [ppm].

Pro LKG jsou z obr. 4-9 patrné tyto hodnoty aktivity: pro teplotu 1300 °C je $a_o = 0,12$ [ppm], pro teplotu 1350 °C $a_o = 0,14$ [ppm], pro teplotu 1400 °C je $a_o = 0,30$ [ppm], pro teplotu 1450 °C je $a_o = 0,50$ [ppm], pro teplotu 1480 °C je $a_o = 0,60$ [ppm].

Současně také KONEČNÝ [9] uvádí závislost aktivity kyslíku na teplotě taveniny, pro případ, kdy aktivita kyslíku byla vypočítána z naměřené hodnot EMN podle vztahu uváděného firmou CELOX ELECTRO-NITE, viz obr. 4-10.



Obr. 4-10 Závislost aktivity kyslíku na teplotě taveniny pro LLG, LČG a LKG, výpočet a_o proveden na základě rovnice Electro-Nite, podle KONEČNÉHO et al. [6]

KONEČNÝ et al. [6] v rámci výzkumu aktivit kyslíku, podobně jako u tavenin nemodifikovaných litin, prováděl sledování aktivity kyslíku tavenin modifikovaných litin

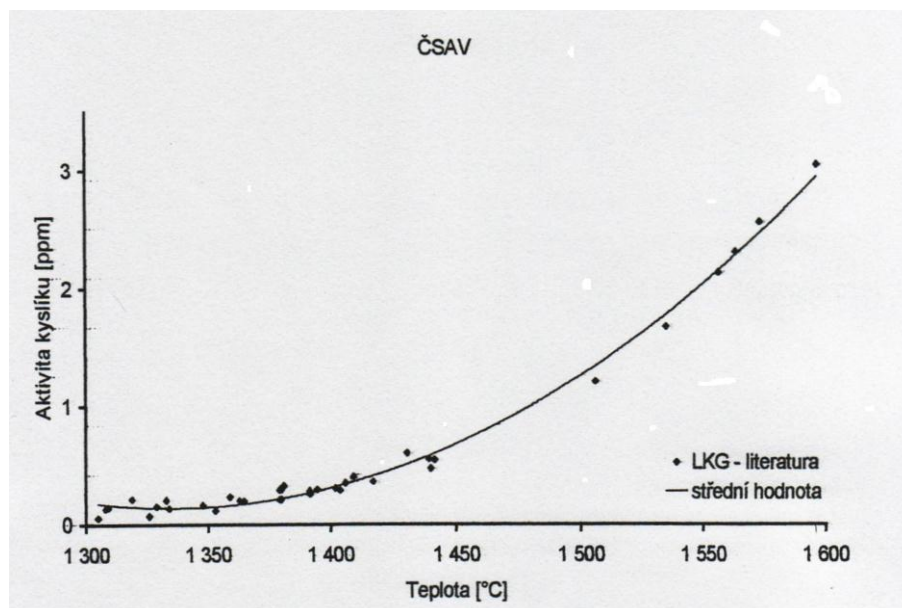
v různých tavicích agregátech. Tavenina modifikovaných litin byla připravena těmito způsoby: polévací metodou ve variantách technologie Sandwich a Tundish s předslitiny na bázi FeSiMg (obsahuje cca 6 % Mg); dále technologií v „konvertoru +GF+“ za použití modifikátoru obsahujících cca 99% Mg. Společným znakem taveniny litiny po modifikaci hořčíkem a po grafitizačním očkovaní je výrazný pokles aktivity kyslíku bez závislosti na použité technologii její přípravy. Pokles aktivity souvisí s reakcemi kyslíku s hořčíkem a sírou za dané teploty. Modifikační účinek Mg s časem odeznívá. Příčinou je reakce s kyslíkem a sírou při poklesu teploty, přebytek hořčíku se snižuje až efekt modifikace klesá, resp. zmizí. Výrazný podíl na snížení modifikačního účinku má i prokázaný vliv reoxidace taveniny, kterou se zabýval ELBEL [49]. Reoxidací způsobuje atmosférický kyslík. Při optimální modifikaci a následném snížení kontaktu taveniny s atmosférou dosahovala doba efektivní modifikace až 40 minut, KONEČNÝ et al. [6].

V tabulce 4-4 jsou uvedeny vybrané hodnoty aktivity kyslíku, které byly analogicky vypočítané KONEČNÝM et al. [6] (a další jeho publikace), na základě naměřených výsledků EMN a teploty taveniny litiny dle dvou známých rovnic (5.2) a (5.5) uvedených v následující kapitole.

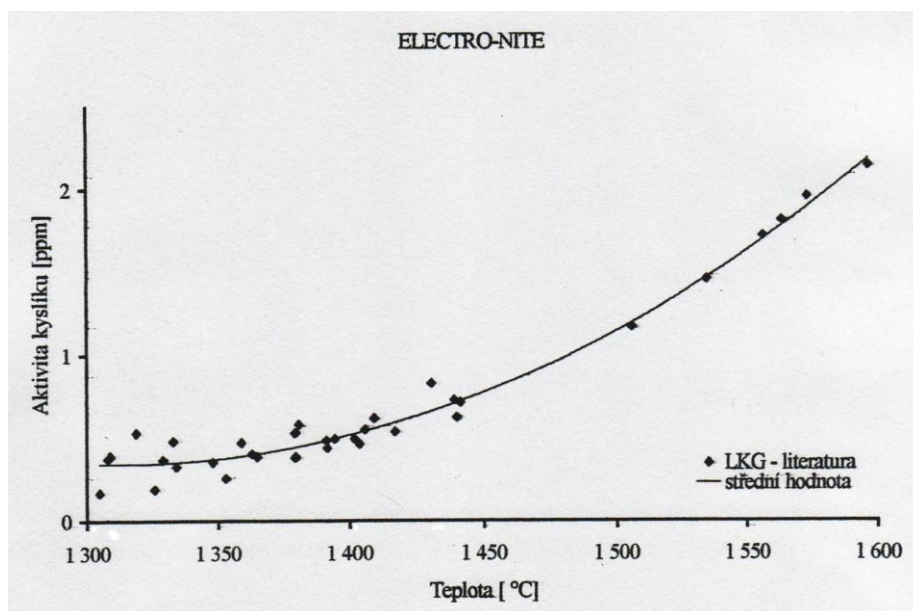
Tabulka 4-4 Hodnoty aktivit kyslíku tavenin nemodifikovaných litin v různých tavicích a udržovacích pecích podle KONEČNÉHO [9]

Zařízení pro modifikaci taveniny	Teplota taveniny [°C]	EMN [mV]	Aktivita kyslíku a_O [ppm] dle rovnice ČSAV (5.5)	Aktivita kyslíku a_O [ppm] dle rovnice Electro-Nite (5.2)
+GF+ konvertor	1402	-209	0,31	0,49
	1391	-212	0,25	0,44
	1380	-186	0,33	0,58
	1380	-185	0,33	0,58
	1365	-208	0,19	0,39
	1364	-208	0,19	0,39
	1363	-158	0,38	0,38
	1359	-159	0,23	0,23
	1348	-206	0,16	0,36
TUNDISH	1417	-210	0,36	0,53
	1409	-196	0,40	0,61
	1406	-203	0,35	0,55
	1404	-215	0,29	0,46
	1394	-205	0,29	0,49
	1391	-213	0,25	0,44
	1391	-205	0,28	0,48
	1381	-186	0,33	0,58
	1379	-192	0,29	0,53
	1379	-216	0,21	0,38
Sandwich FeSiMg	1379	-169	0,40	0,71
	1372	-177	0,33	0,61
	1355	-188	0,22	0,48
	1351	-155	0,35	0,71

Souhrnné výsledky aktivit stanovené dle rovnic ČSAV a Elektro-Nite v závislosti na teplotě taveniny jsou uvedeny na obr. 4-11 a 4-12.



Obr. 4-11 Závislost aktivity kyslíku modifikovaných tavenin litiny na teplotě, výpočet aktivity dle vztahu ČSAV, KONEČNÝ et al. [6]



Obr. 4 – 12 Závislost aktivity kyslíku modifikovaných tavenin litiny na teplotě, výpočet aktivity dle vztahu Electro-Nite, KONEČNÝ et al. [6]

5. CHARAKTERISTIKA METOD SLEDOVÁNÍ AKTIVITY KYSLÍKU V TAVENINÁCH LITIN

Pro stanovení aktivity kyslíku v taveninách železa se v současné době používá metoda měření elektromotorického napětí (EMN) na galvanickém článku, kde pevný elektrolyt je žáruvzdorný oxid, vykazující iontovou vodivost. Součástí kyslíkového koncentračního článku je dále referenční látka se známou hodnotou aktivity kyslíku a kovový kontakt. EMN je určeno Nernstovým zákonem, který závisí na parciálním tlaku (aktivitě) kyslíku v referenčním materiálu a v tavenině. Elektromotorické napětí lze stanovit na základě rovnice:

$$EMN = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{p_{O_2}^{ref}}{p_{O_2}^{měř}} \quad (5.1)$$

kde značí: R - plynovou univerzální konstantu [$8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$];

T - teplotu [K];

n - počet elektronů zúčastňujících se daného elementárního elektrochemického děje;

F - Faradayova konstanta [$9,648456 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$p_{O_2}^{ref}$ - parciální tlak kyslíku referenční elektrody

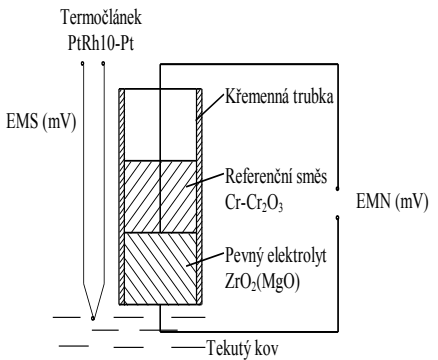
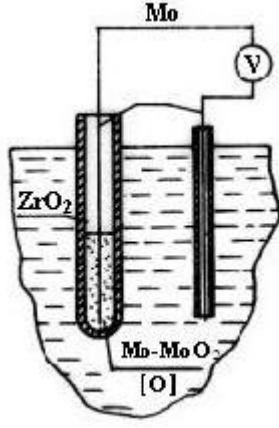
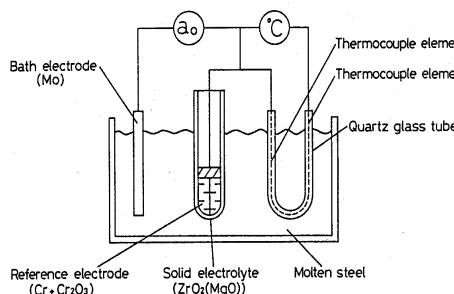
$p_{O_2}^{měř}$ - parciální tlak kyslíku měřené taveniny

Při měření EMN se současně prostřednictvím termočlánku měří také teplota taveniny. Z naměřených údajů, resp. z hodnoty EMN a teploty se počítá aktivita kyslíku.

Problematickou stanovení aktivity kyslíku v souvislosti s konstrukcí nebo použitím potřebného měřicího zařízení a také se stanovením příslušných rovnic pro stanovení aktivity kyslíku se zabývalo několik výzkumníků. Rovnice pro výpočet aktivity kyslíku z hodnot EMN a teploty se liší podle jednotlivých autorů, HUMMER [1], LEKAKH [30], KUSAKAWA [29] a ŠENBERGRA [11]. Též používané elektrochemické články mohou mít různou konstrukci a mohou být vyrobeny z různých materiálů, viz tabulka 5-1. Výsledky experimentálních měření aktivit kyslíku uvedené v následujícím textu byly získány s použitím různých měřicích zařízení a různých metod vyhodnocení, proto je v tab. 5-1 uveden přehled metodik stanovení aktivity kyslíku použitých zmíněnými autory.

Jak ukázaly, výzkumy prováděné TURKDOGANEM [33], pro měření aktivity kyslíku nejsou vhodné kyslíkové koncentrační články s elektrolytem (Y_2O_3) ThO_2 a referenční látkou Cr – Cr_2O_3 v tavenině obsahující rozpuštěný vápník nebo hořčík. V této souvislosti byly hodnoty rovnovážných konstant vzniku CaO a MgO zjištěny pomocí termodynamických dat a pomocí údajů naměřených experimentálně s použitím kyslíkového koncentračního článku. Hodnoty zjištěné experimentálně byly o několik řádů vyšší než hodnoty spočtené pomocí termodynamických dat. Tyto odchylky lze vysvětlit dvěma mechanismy. Jedním je redukce pevného elektrolytu rozpuštěným Mg nebo Ca, čímž se tavenina v bezprostřední blízkosti čidla ochuzuje o rozpuštěný Mg nebo Ca. Druhým možným mechanismem může být difúzní tok iontů pevným elektrolytem.

Tabulka 5-1 Přehled metod měření aktivity kyslíku a příslušné rovnice pro výpočet aktivity kyslíku dle jednotlivých autorů

Schéma metody měření	Rovnice pro výpočet aktivity kyslíku	Autor
 <p>Sonda CELOX dodávaná firmou Heraeus Electro – Nite</p>	$\log a_o = 1,36 + 0,0059 \cdot EMN \cdot (T - 1550) + 2 \cdot 10^{-4} \cdot EMN \cdot (T - 1550)$ <p style="text-align: right;">(5.2)</p>	HUMMER [1]
	$\log a_o = 2,685 - \frac{10,087 \cdot EMN + 5661}{T}$ <p style="text-align: right;">(5.3)</p>	LEKAKH [30]
	Rovnice není uvedena	KUSAKAWA [29]

ŠENBERGER [11] uvádí pouze rovnici pro stanovení aktivity kyslíku:

$$\log a_o = 4,516 - \frac{13272 - 10079 \cdot EMN}{T}, \quad (5.4)$$

kde značí: T – teplotu taveniny;

EMN – elektromotorické napětí.

5.1 Metodika měření aktivity kyslíku navržená na TU v Liberci

Metodika měření aktivity kyslíku byla vyvinutá na TU v Liberci KONEČNÝM at al [6], který používal kyslíkové sondy pro měření velmi nízkých aktivit kyslíku typu TSO-FS, výrobce Termosondy Kladno. Pro zpracování výstupních signálů kyslíkových sond (napětí termočlánku a kyslíkového koncentračního článku) bylo sestaveno vyhodnocovací zařízení, které bylo postupem času zdokonalováno. Tímto zařízením, které se skládá z PC, převodníku a držáku sondy bylo sledováno EMN a teplota taveniny a současně byl prováděn výpočet aktivity kyslíku. Vlastní měření trvá cca 10 [s] a po jeho ukončení měření se na obrazovce PC zobrazuje hodnota naměřeného elektromotorického napětí kyslíkového koncentračního článku, teploty taveniny v okamžiku měření a aktivity kyslíku. Na PC tohoto zařízení se zobrazuje hodnota aktivity kyslíku podle dvou rovnic. Jednou je rovnice ČSAV, pracoviště Ostrava, která je doporučovaná výrobcem sond TERMOSONDY s.r.o.Kladno:

$$\log(a_o) = 4,516 - \frac{13272,4 - 10080.(EMN + 0,025)}{T},$$

(5.5)

kde značí: T - naměřenou teplotu taveniny [K];

EMN - elektromotorické natětí [V].

Současně se na PC měřicího zařízení objevuje hodnota kyslíku dle upravené rovnice ČSAV, pracoviště Ostrava a dále dle rovnice (5.2), kterou používá firma Heraeus Electro – Nite.

Kombinovaná sonda TSO-FS - je určena k jednorázovému měření. Výstupními signály jsou termočlánekové napětí teplotního čidla a elektromotorické napětí kyslíkového čidla. Vlastní měřicí hlavice je kónusového provedení se dvěma nezávislými měřicími systémy. První systém je tvořen jednostranně uzavřenou trubicí pevného elektrolytu ZrO_2 (MgO) s referenční směsí Cr - Cr_2O_3 a kovovou elektrodou, druhý systém je tvořen termočlánekem PtRh10-Pt. Svým provedením zabraňuje reakci keramických dílů sondy s tekutým kovem v místě měření a konektorová část je provedena standardním, ve světě užívaným, třípólovým radiálním konektorem. Propojení obou systémů je provedeno v konektorové části.

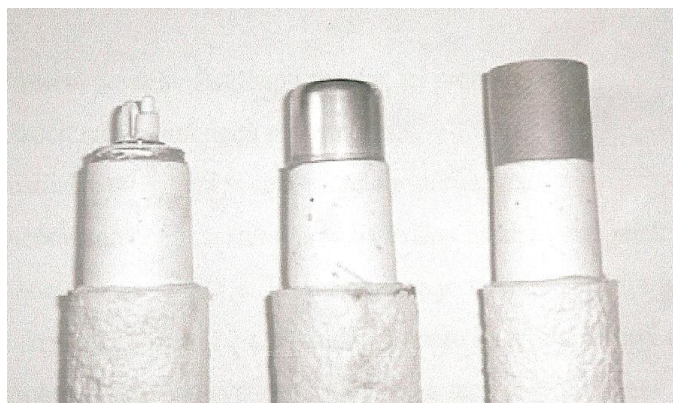
Celá měřicí hlavice je zalisována do papírové trubice. Vlastní systémy jsou chráněny před poškozením i při průchodu struskou kovovou a papírovou krytkou. Proti rozstříku kovu je ponorná část sondy opatřena izolačním obalem z hlinitokřemičitého vlákna (Sibral).

Obsluha sondy TSO FS je jednoduchá. Na speciální měřicí tyč, která je na jednom konci opatřena konektorem K17A se nasune sonda přičemž se spojí pružné kontakty měřicí hlavice s kontakty konektoru. Stíněným spojovacím vedením je pak sonda spojena s registračním přístrojem. Sonda se opatrně ponořuje do taveniny. Měřicí hlavice sondy jsou na obr. 5-1.

JELÍNEK [41] v rámci své doktorské práce odvodil vztah pro učení aktivity kyslíku litiny s kuličkovým grafitem na základě množství uhlíku a hořčík:

$$\log(a_o) = 7,12 - \frac{9258,99}{T} - 6,73.[\%Mg] - 0,196.[\%C] \quad (5.6)$$

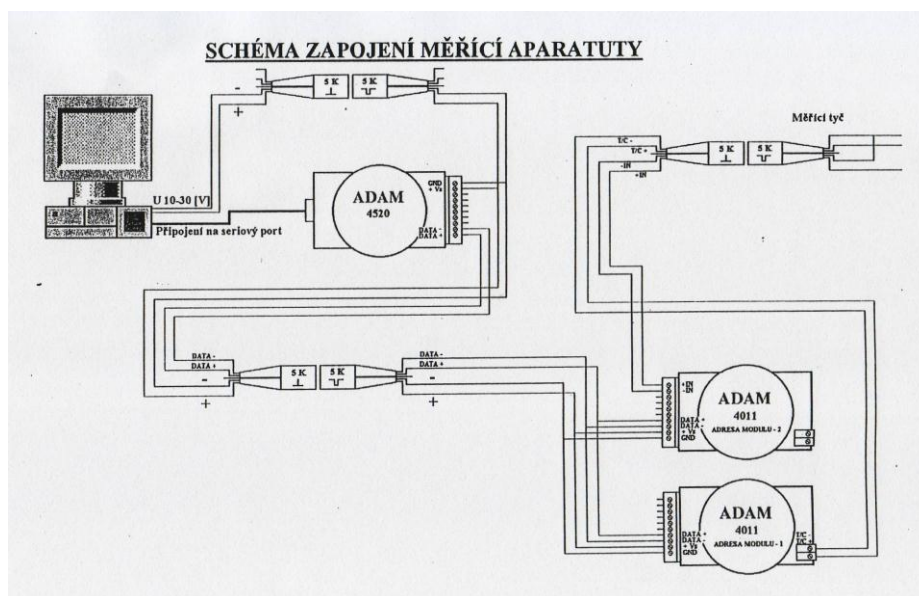
kde značí: T – teplotu taveniny [°C].



Obr. 5-1 Měřicí hlavice sondy TSO FS

Pro měření aktivity kyslíku v taveninách pro výrobu litiny typu EN GJS (LKG) byly použity sondy TOS FS – kombinovaná sonda, firmy Termosondy Kladno s.r.o. Tato sonda se upíná na speciální měřicí tyč. Ostatní měřicí a vyhodnocovací zařízení bylo navrženo a zkonstruováno na Katedře strojírenské metalurgie ve spolupráci s Katedrou elektrotechniky TU v Liberci.

Vyhodnocovací zařízení zpracovává výstupní elektromotorické napětí z termoelektrického článku PtRh10-Pt a elektromotorické napětí z čidla pro měření aktivity kyslíku pomocí tří AD převodníků od firmy Adventech Adam 4011a 4520. Skupinové schéma zapojení je na obr. 5-2 a zařízení je na obr. 5-3.



Obr. 5-2 Skupinové schéma měřicího zařízení pro sledování aktivity kyslíku litin

Získaný analogový signál je digitalizován AD převodníky dále zpracovává vytvořený software, který umožňuje současný výpočet aktivity kyslíku v tavenině sledované litiny dle rovnic (5.2) a (5.5). Dále tento software zaznamenává teplotu taveniny, elektromotorické napětí pro sledování aktivity kyslíku, včetně grafického záznamu jeho průběhu s časem.

Součástí záznamu je též datum a čas měření. Hodnoty sledovaných veličin jsou uloženy do paměti počítače AutoCont AC LG 4100.

Pro správný postup experimentálních měření je třeba zachovat tyto zásady:

- 1) Po nasazení sondy na měřicí tyč zkontrolovat obvod termočlánků;
- 2) Při měření v elektrických pecích měřit aktivitu kyslíku při vypnuté peci, u jiných pecí korigovat topení a prodění vzduchu;
- 3) Sondu zavést šikmo do měřeného místa plynule a rychle, bez nárazu do částic strusky;
- 4) Při vytvoření souvislé vrstvy strusky, je nutno tuto vrstvu před měřením prorazit vhodným tělesem;
- 5) Nepřekračovat maximální dobu ponoru sondy nad 13 [s];
- 6) Bezprostředně po měření sejmout sondu z měřicí tyče.



Obr. 5-3 Pohled na měřicí zařízení pro sledování aktivity kyslíku v modifikovaných litinách

Při měření aktivity kyslíku je nutné mít vypnutý tavicím agregát a měření nesmí být prováděno v blízkosti zdroje elektromagnetického pole. Současně je nutné sondu opatrně ponořovat do taveniny. Po ponoření sondy do taveniny je třeba vyčkat na ustálení vstupních údajů. Tato doba je cca 5 [s]. Po tomto čase je testován rozptyl hodnot obou vstupů ze sondy za poslední 2 [s]. Pokud je v tomto intervalu rozptyl menší než 5 [mV] je z tohoto intervalu vypočtena průměrná teplota a průměrné napětí, což jsou hodnoty, které se dosazují do vzorců (5.2) a (5.5) pro výpočet aktivního kyslíku v tavenině.

Jak již bylo uvedeno, vytvořený software měřicího zařízení umožňuje současný výpočet aktivního kyslíku v tavenině podle používané rovnice ČSAV (resp. Termosondy Kladno), zaznamenat datum, čas měření, teplotu tekutého kovu, EMN včetně grafického záznamu změny EMN v závislosti na čase a vypočtení hodnoty aktivity kyslíku. Výsledky měření jsou uloženy do paměti počítače AutoCont AC LG 4100.

6. EXPERIMENTÁLNÍ SLEDOVÁNÍ KYSLÍKU V MODIFIKOVANÝCH LITINÁCH

Pro měření aktivity kyslíku bylo použito, výše uvedené zařízení, sestavené KONEČNÝM et al. [6], viz obr. 5-3, s použitím kombinovaných sond typu TSO-FS. Současné konstrukční provedení měřicího zařízení umožňuje měření i v tak specifických podmínkách, jako je tavnice s elektrickými obloukovými pecemi při zachování mobility (možnost měření i při odlévání). Při použití tohoto zařízení bylo dbáno na zásady uvedené v kapitole 5.1. Metodika měření aktivity kyslíku byla upřesněna a rozpracována dle konkrétních podmínek přípravy taveniny litiny s ohledem na volbu časových okamžiků jejího měření.

Cílem řešení této práce bylo sledování vlivu metalurgických zásad přípravy taveniny pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem. Byly sledovány různé možnosti přípravy taveniny s ohledem na použití různých vsázkových surovin, tavicích pecí, typů očkovačů a modifikátorů za účelem ovlivnění aktivity kyslíku.

Zkušební tavby byly prováděny v poloproduční slévárně KSP-FS, TU v Liberci a v hutním provozu ŠKODA-Auto v Mladé Boleslavi.

6.1. Vliv kyslíku na efektivnost modifikace u EN GJS (LKG) v různých stádiích zpracování a vliv křemíku na dezoxidaci taveniny

Cílem této části doktorské práce je sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace u litin EN GJS (LKG) v různých stádiích zpracování a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny. Prováděné experimenty měly prověřit souvislost mezi aktivitou kyslíku v tavenině, skladbou vsázky, množstvím modifikátoru, změnami struktury sledované litiny a vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a s ní spojenou změnu aktivity kyslíku. Dále bylo též ověřeno, zda je možno použít doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku jako kritérium pro vznik kuličkového (zrnitého) grafitu i pro modifikátor VL4 (FeNiMg).

Pro měření aktivity kyslíku v taveninách pro výrobu litiny typu EN GJS (LKG) bylo použito výše uvedené měřicí zařízení a současně byly použity kombinované sondy TOS FS, firmy Termosondy Kladno s.r.o.

6.1.1 Příprava a provádění experimentálních taveb

Zkušební tavby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU Liberec. Pro tavby byla použita středofrekvenční indukční pec VEM, určená na 20 kg taveniny, která byla vyzděna kyselou vyzdívkou SURACIT. Ukázka této pece je na obr. 6-1. K odlévání byla použita pánev s kyselou vyzdívkou ACYKUP a modifikační zvon vyrobený ve slévárně TU v Liberci.

Jako vsázkový materiál bylo použito surové železo pod obchodním názvem SORELMETAL. Jeho chemické složení je uvedeno v tabulce 6-1. V indukční peci pak bylo roztaveno 20 kg surového železa. Jako očkovač byl použit Superseed 75 pro zvýšení obsahu křemíku bylo použito FeSi75. V tabulce 6-2 je uvedeno chemické složení očkovačů a modifikátoru VL4 (FeNiMg).

Tabulka 6-1 Chemické složení surového železa SORELMETAL

Obsah prvků [%]						
Fe	C	Si	Ni	P	S	Ni
95,48	4,23	0,15	0,013	0,07	0,026	0,01



Obr. 6 – 1 Ukázka indukční středofrekvenční pece VEM (obsah 20 kg)

Tabulka 6-2 Chemické složení očkovaadel a modifikátoru

Chemické složení [%]							
Prvky	Fe	Si	Al	Sr	Ca	Mg	Ni
Očkovadla							
FeSi75	25	75	-	-	-	-	-
SUPERSEED 75	zbytek	75	max. 0,5	0,8	0,1		
Modifikátor							
VL 4 (FeNiMg)	32-37	max.2	-	-	-	4,5-5,5	zbytek

Tavenina byla v peci, ohřátá na příslušnou teplotu (měřeno pyrometrem). Modifikace byla provedena na základě metody SANDWICH, tj. ve speciální hluboké pánvi, která byla opatřena víkem. Na dno modifikační pánve se před nalitím kovu umístil modifikátor VL4, očkovadlo FeSi75 a na to vrstva litinových třísek. Modifikační pánve byla pro hmotnost 20 kg taveniny. Po ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkovaná grafitizačním očkovaadlem SUPERSEED 75.

V rámci této části doktorské práce bylo provedeno 7 taveb s odlišným složením vsázkových surovin, viz kapitola 6.1.3. U jednotlivých taveb byla sledována aktivita kyslíku a teplota (s použitím výše uvedeného měřicího zařízení). Z jednotlivých taveb byly odlity vzorky pro sledování struktury litiny, viz následující část práce.

6.1.2 Volba zkušebních vzorků

Pro sledování aktivity kyslíku byla tavenina výše uvedené litiny odlévána za účelem zhotovení zkušebních tyčí $\varnothing 30 \times 150$ [mm]. Tyto tyče byly osoustruženy na rozměr $\varnothing 20 \times 150$ [mm]. Z takto osoustružených tyčí byly připraveny vzorky pro metalografické

pozorování (vzorky byly odřezány rámovou strojní pila ve vzdálenosti cca 40 mm od čela tyčky). Pro metalografické pozorování byly vzorky připraveny běžným metalografickým způsobem (broušeny, leštěny a leptány). K leptání byl použit Nital – 3%. Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21 (výrobce Carl Zeiss Jena). Mikrostruktura sledované litiny byla vyhodnocena podle ČSN 420461.

6.1.3 Charakteristika jednotlivých taveb

Provádění tavby se lišily v množství vsázkového materiálu, grafitizačního očkovačla i modifikátoru. Tyto tavby, prováděné v rámci řešení této doktorské práce byly jako ověřovací, neboť pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem bylo použito modifikátoru VL4 (FeNiMg).

Tavba č. I - v elektrické indukční peci bylo nataveno 20 kg vsázkového materiálu. Chemické složení použitých všech materiálů pro přípravu taveniny litiny je v tabulce 6-3. Tavenina byla zahřáta na teplotu 1590 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do pece přidáno 0,43 [kg] FeSi 75. Výdrž na této teplotě trvala cca 5 minut. Po této době proběhlo měření aktivity kyslíku přímo v peci a současně byl odlit i vzorek pro stanovení chemického složení. Pak byla tavenina přelita do modifikační pánve, kde proběhla modifikace a grafitizační očkování. Následovalo měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny, včetně její teploty, odlití zkušebních tyčí, jejich soustružení na Ø 20 x 150 mm. Z takto vyrobených tyčí byly získány vzorky litiny pro mikroskopické pozorování. Hodnoty naměřené aktivity kyslíku připravované taveniny v rámci prováděné tavby č. 1, v peci a po modifikaci v pánvi, jsou uvedeny v tabulce 6-4. Chemické složení vyráběné litiny před a po modifikaci bylo stanoveno pomocí kvantometru ve slévárně ŽOS Liberec, je uvedeno v tabulce 6-5.

Tabulka 6-3 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č.I

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	20
	FeSi 75	0,43
Hmotnost v pánvi [kg]		
Grafitizační očkovačlo	SUPERSEED 75	0,08
	FeSi 75	0,10
Modifikátor	VL4 (FeNiMg)	0,167

Tabulka 6-4 Hodnoty aktivity kyslíku před a po modifikaci, tavba č. I

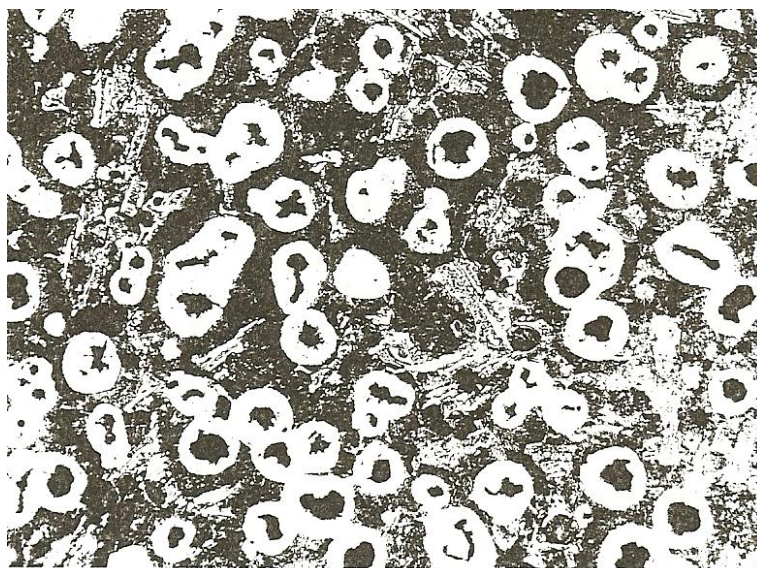
Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _o [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci				
1	1587	-194	3,37	2,32
Měřeno v pánvi po modifikaci				
2	1403	-125	0,40	0,59

Tabulka 6-5 Chemické složení nemodifikované a modifikované taveniny , tavba č. I

Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Před modifikací									
1	3,90	1,48	0,01	0,022	0,011	0,030	0,010	0,042	-
Po modifikaci									
2	3,80	1,78	0,010	0,029	0,009	0,030	0,010	0,46	0,023

Na obr. 6-2 je ukázka získané struktury, která byla získána po modifikaci taveniny litiny. Tavenina byla modifikována 0,167 [kg] FeMgNi; $Mg_{zbyt} = 0,023 \%$, $a_O = 0,40$ (dle rovnice (5.5) a $a_O = 0,58$ (dle rovnice (5.2)). Jak je z tohoto obrázku patrné, že grafit je z 90 % globulární, pravidelně zrnivý - VI, velikost 6; a z 10 % vermikulární III, velikost 6. Základní matrice je z 50 % perlitická (perlit je lamelární), z 20 % feritická a 20 % tvoří volný cementit. Velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 6000 [μm].

Tavba č. II – v elektrické indukční peci bylo nataveno 15 [kg] vsázkového materiálu. Přehled použitých materiálů pro přípravu taveniny je uveden v tabulce 6-6. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1700 °C a opět kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do pece přidáno 0,57 [kg] FeSi 75. Výdrž na této teplotě byla cca 5 [min.]. Po této době proběhlo měření aktivity kyslíku přímo v peci a současně byl odlit i vzorek pro stanovení chemického složení



Obr. 6-2 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. I, (vzorek č.2 - po modifikaci), $a_O = 0,40$ [ppm] dle rovnice (5.5) leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Po natavení v peci byla tavenina přelita do modifikační pánve, kde proběhla modifikace a grafitizační očkování. Následovalo měření aktivity kyslíku namodifikované taveniny, včetně její teploty, odlití zkušebních tyčí, jejich soustružení na $\varnothing 20 \times 150$ mm. Z takto vyrobených tyčí byly získány vzorky litiny pro mikroskopické pozorování.

Hodnoty naměřené aktivity kyslíku připravované taveniny v rámci prováděné tavby č. 2, v peci a po modifikaci, jsou uvedeny v tabulce 6-7. Po modifikaci a grafitizačním očkování bylo provedeno měření 6 vzorků tavenin, které odpovídalo určitým teplotám. Chemické složení vyráběné litiny před a po modifikaci bylo stanoveno pomocí kvantometru ve slévárně ŽOS Liberec, je uvedeno v tabulce 6-8. Součástí tohoto výzkumu bylo také stanovení obsahu hořčíku v tavbě č. II, pro vzorky č. 2, 3, 4, a 5, bylo získáno analyticky, hodnoty viz tabulka 6-9.

Tabulka 6-6 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č. II

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
	FeSi 75	0,57
Hmotnost v pánvi [kg]		
Grafitizační očkovadlo	SUPERSEED 75	0,06
	FeSi 75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,165

Tabulka 6-7 Hodnoty aktivity kyslíku před a po modifikaci, tavba č. II

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _o [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci				
1	1697	-169	12,48	6,98
Měřeno v pánvi po modifikaci				
2	1648	-208	5,16	2,94
3	1539	-203	1,86	1,49
4	1473	-162	1,57	1,66
5	1417	-199	0,56	0,76
6	1396	-194	0,42	0,64
7	1347	-186	0,26	0,51

Tabulka 6-8 Chemické složení nemodifikované a modifikované taveniny , tavba č. II

Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Před modifikací									
1	3,86	2,52	0,038	0,019	0,008	0,041	0,009	0,042	-
Po modifikaci									
2	3,80	2,96	0,010	0,029	0,009	0,030	0,010	0,46	0,023
3	3,47	3,13	0,057	0,020	0,006	0,042	0,010	0,56	0,011
4	3,43	3,12	0,056	0,020	0,005	0,042	0,010	0,56	0,010
5	3,51	3,12	0,056	0,020	0,006	0,041	0,010	0,57	0,012
6	3,54	3,11	0,057	0,020	0,007	0,041	0,011	0,56	0,012
7	3,45	3,09	0,057	0,020	0,006	0,040	0,010	0,57	0,010

Tabulka 6-9 Obsah hořčíku v tavbě č. II (vzorek č. 2, 3, 4 a 5)

Prvek	Číslo vzorků, tavba č.II			
	2	3	4	5
Obsah [%]				
Hořčík	0,024	0,016	0,014	0,015

Na obr. 6-3, 6-4 a 6-5 jsou uvedeny mikrostruktury vyráběné litiny – tavba č. II pro vzorky č.2, č. 4, a č. 5. Z obr. 6-3 je patrná mikrostruktura, která byla získána modifikací 0,165 [kg] FeMgNi, množství zbytkového Mg = 0,016 %, aktivita kyslíku při teplotě taveniny 1648 °C (a_O) dle rovnice (5.5) byla zjištěna 1,57 [ppm] a dle rovnice (5.2) 1,66 [ppm]. Struktura litiny vykazuje grafit vermikulární III, velikost 6, základní kovová hmota je 100 % feritická.

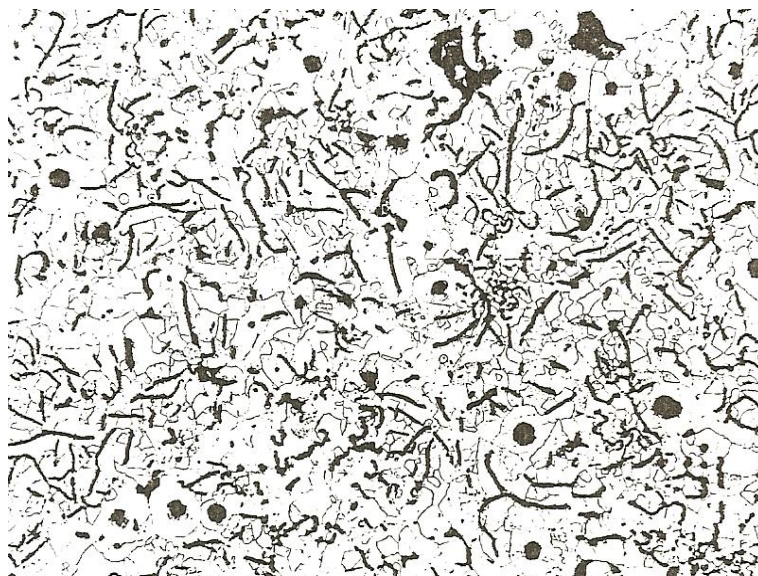


Obr. 6-3 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. II, (vzorek č.2 - po modifikaci), $a_O = 5,16$ [ppm] dle rovnice (5.5) leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

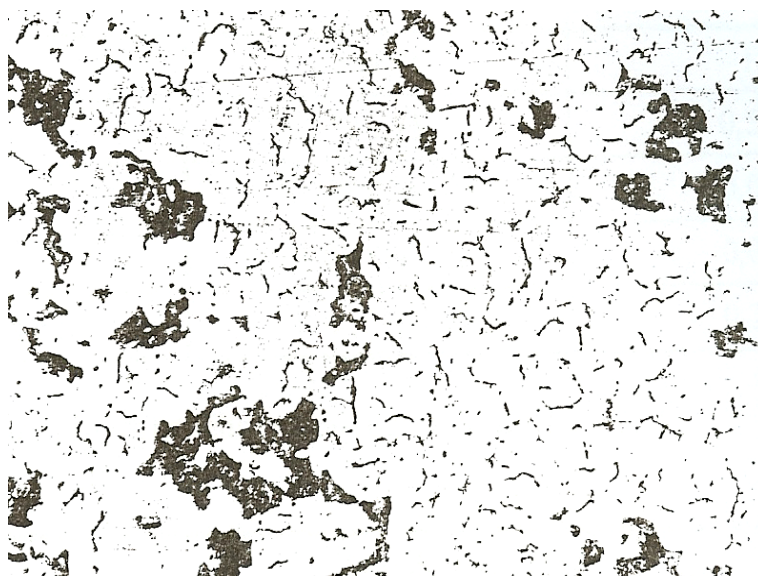
Na obr. 6-4 je mikrostruktura litiny (tavba č. II, vzorek č. 4, teplota taveniny 1473 °C) – modifikováno 0,165 [kg] FeMgNi, množství zbytkového hořčíku je 0,010 [%]. Aktivita kyslíku při této teplotě (a_O) dle rovnice (5.5) byla zjištěna 1,57 [ppm] a dle rovnice (5.2) 1,66 [ppm]. Struktura litiny vykazuje grafit vermikulární III, velikost 6, základní kovová hmota je 100 % feritická.

Na obr. 6-5 je mikrostruktura litiny (tavba č. II, vzorek č. 5, teplota taveniny 1417 °C) – modifikováno 0,165 [kg] FeMgNi, množství zbytkového hořčíku je 0,012 [%]. Aktivita kyslíku při této teplotě (a_O) dle rovnice (5.5) byla zjištěna 0,56 [ppm] a dle rovnice (5.2) 0,76 [ppm]. Struktura litiny vykazuje grafit vermikulární III, velikost 6, základní kovová hmota je feriticko-perlitická s obsahem feritu 94 %, obsah lamelárního perlitu je 6 %.

Z výše uvedených výsledků je zřejmé, že ani tavba č. II nepřinesla očekávané výsledky. Proto bylo přistoupeno k další tavbě.



Obr. 6-4 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. II, (vzorek č.4 - po modifikaci, teplota 1473 °C), $a_0 = 1,57$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



Obr. 6-5 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. II, (vzorek č. 5 - po modifikaci, teplota 1417 °C), $a_0 = 0,56$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Tavba č. III – v elektrické indukční peci bylo nataveno 15 [kg] vsázkového materiálu. Přehled použitých materiálů pro přípravu taveniny je uveden v tabulce 6-10. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1500 °C a opět kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do pece přidáno 0,57 [kg] FeSi75. Před modifikací byl z taveniny odebrán vzorek pro následné stanovení chemického složení litiny pomocí kvantometru. Výdrž taveniny na teplotě 1500 °C trvala cca 5 [min.]. Po této době byla tavenina modifikována a grafitizačně očkovaná přímo v peci modifikačním zvonem. Následovaly čtyři měření aktivity, které jsou uvedeny v tabulce 6-11. Pak bylo provedeno odlití zkušebních vzorků pro sledování chemického složení na kvantometru. Chemické složení je uvedeno v tabulce 6-12. Dále byly odlity zkušební tyče, které byly opět opracovány a ze kterých byly následně připraveny vzorky pro metalografické pozorování vyrobené litiny. Současně bylo provedeno též hodnocení hořčíku analyticky, zjištěné množství je uvedeno v tabulce 6-13.

Tabulka 6-10 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č. III

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
	FeSi 75	0,57
Hmotnost v pánvi [kg]		
Grafitizační očkovač	SUPERSEED 75	0,06
	FeSi 75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,23

Tabulka 6-11 Hodnoty aktivity kyslíku po modifikaci, tavba č. III

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
1	1482	-227	0,74	0,76
2	1390	-210	0,31	0,49
3	1357	-213	0,20	0,38
4	1322	-211	0,13	0,31

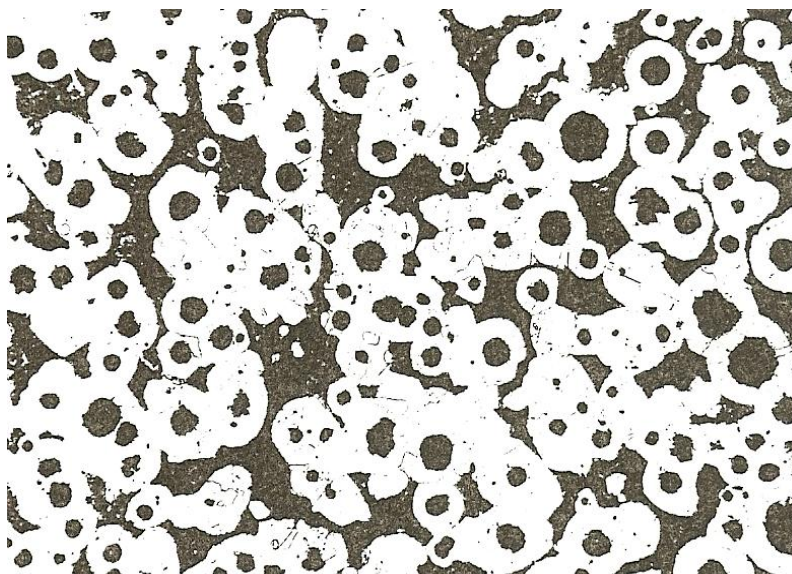
Tabulka 6-12 Chemické složení nemodifikované a modifikované taveniny , tavba č. III

Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Před modifikací									
0	4,21	2,52	0,053	0,023	0,008	0,028	0,008	0,042	-
Po modifikaci									
1	4,14	3,03	0,053	0,023	0,007	0,028	0,008	0,78	0,049
2	3,75	3,09	0,055	0,024	0,005	0,027	0,008	0,79	0,045
3	3,96	3,07	0,054	0,023	0,006	0,026	0,008	0,79	0,042
4	3,95	3,06	0,054	0,024	0,005	0,026	0,007	0,80	0,040

Tabulka 6-13 Obsah hořčíku v tavbě č. III (vzorek č. 1, 2, 3, 4)

Prvek	Číslo vzorků, tavba č. III			
	1	2	3	4
Obsah [%]				
Hořčík	0,055	0,055	0,052	0,050

Pro ilustraci je na obr. 6-6 uvedena mikrostruktura vzorku č.1 z tavby III, tavenina byla modifikovaná 0,230 [kg] FeNiMg, zbytkový hořčík činil 0,049 %. Aktivita kyslíku (a_O) dle rovnice (5.5) činí 0,74 [ppm] a dle rovnice (5.2) je 0,76 [ppm]. Struktura litiny vykazovala globulární grafit VI, velikost 6. Základní kovová hmota litiny je feriticko-perlitická, s obsahem feritu 80 %, obsah lamelárního perlitu činí 20 %.



Obr. 6-6 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. III, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1482 °C), $a_O = 0,74$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Tavba č. IV - v elektrické indukční peci bylo nataveno 15 [kg] vsázkového materiálu. Taveniny byla zahřátá na teplotu 1480 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,57 [kg] FeSi 75. Složení vsázky pro přípravu tavby č. IV je uvedeno v tabulce 6-14. Výdrž na této teplotě též trvala cca 5 [min]. Po této době byla tavenina modifikována a grafitizačně očkováána přímo v peci modifikačním zvonem. Ihned následovala 3 měření aktivity kyslíku, resp. elektromotorického napětí a teploty pomocí měřící sondy. Současně byly do bentonitové formy odlity zkušební tyče $\varnothing 30 \times 150$ [mm], které byly opracovány pro účely získání vzorků pro metalografické pozorování struktury a pro analýzu chemického složení vyrobené litiny. Hodnoty naměřené aktivity vzorků je uvedeno v tabulce 6-15 a chemické složení v tabulce 6-16. I v tomto případě bylo analyticky stanoveno množství hořčíku v litině, viz tabulka 6-17.

Tabulka 6-14 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č. IV

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
	FeSi 75	0,57
Hmotnost v pánvi [kg]		
Grafitizační očkovač	SUPERSEED 75	0,06
	FeSi 75	0,075
Modifikátor	VL 4 (FeNiMg)	0,240

Tabulka 6-15 Hodnoty aktivity kyslíku po modifikaci, tavba č. IV

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
1	1460	-217	0,66	0,73
2	1440	-217	0,52	0,63
3	1387	-218	0,27	0,44

Tabulka 6-16 Chemické složení modifikované taveniny, tavba č. IV

Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Po modifikaci									
1	3,57	3,16	0,054	0,021	0,006	0,032	0,009	0,83	0,047
2	3,75	3,06	0,054	0,023	0,005	0,028	0,007	0,82	0,045
3	3,71	3,04	0,055	0,025	0,005	0,022	0,007	0,83	0,044

Tabulka 6-17 Obsah hořčíku v tavbě č. IV (vzorek č. 1, 2, 3)

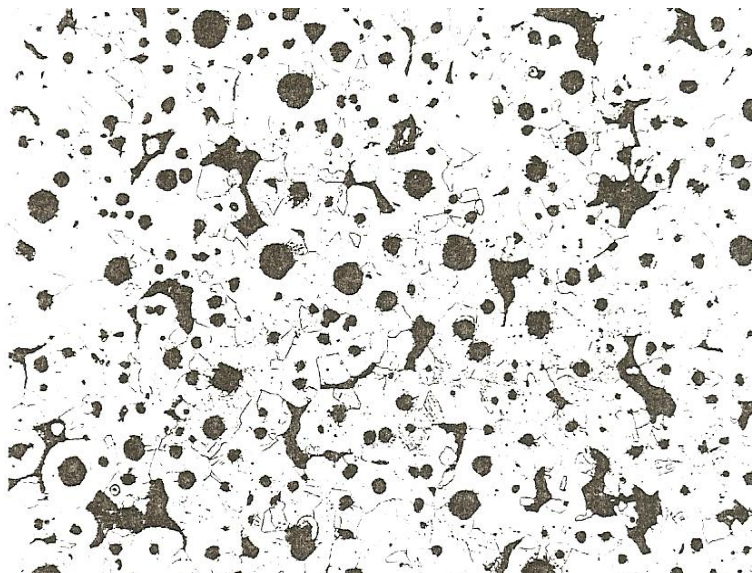
Prvek	Číslo vzorků, tavba č. IV		
	1	2	3
Obsah [%]			
Hořčík	0,056	0,054	0,053

Na obr. 6-7 je uvedena mikrostruktura vzorku č. 1, tavba IV, modifikováno 0,24 [kg] FeNiMg, zbytkový hořčík činil 0,047 %, aktivita kyslíku (a_O) dle rovnice (5.5) činila 0,66 [ppm], dle rovnice (5.2) 0,73 [ppm]. Litina vykazovala globulární grafit VI, velikost 7. Základní kovová hmota litiny byla feriticko perlitická, s obsahem feritu 94 %, obsah lamelárního perlitu 6 %. Podobně lze charakterizovat mikrostrukturu vzorku č.3, tavba č. IV, viz obr. 6-8. Tavenina litiny byla modifikována 0,24 [kg] FeMgNi, zbytkový hořčík činil 0,044 [%]. Aktivita kyslíku (a_O) stanovená dle rovnice (5.5) činila 0,27 [ppm] a dle rovnice (5.2) 0,44 [ppm]. Litina vykazovala globulární grafit VI, velikost 7. Základní kovová hmota byla feriticko-perlitická, s obsahem 80 [%], feritu a 20 [%] lamelárního perlitu.

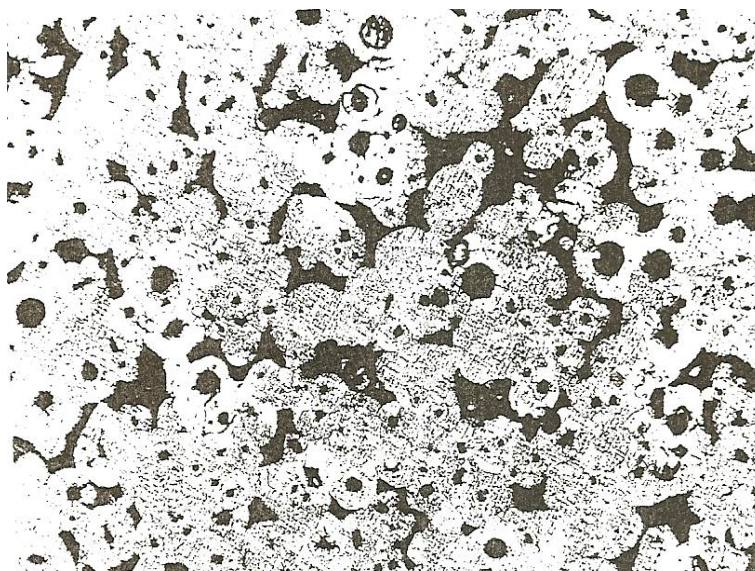
Naměřené, resp. vypočítané hodnoty aktivity kyslíku v závislosti na teplotě taveniny taveb č. I až IV po modifikaci a grafitizačním očkování jsou uvedeny na obr. 6-9, dle rovnice (5.2) Electro-Nite a na obr. 6-10 dle rovnice (5.5) ČSAV.

Dále výsledky aktivity kyslíku stanovené v této části práce byly porovnány s výsledky presentovanými KONEČNÝM et al. [6]. Na obr. 6-11 jsou uvedeny závislosti aktivity kyslíku na teplotě (aktivita byla vypočítána dle rovnice 5.2) uváděné [6] a doplněné o hodnoty taveb č. I až IV. Závislosti aktivity kyslíku na teplotě, obr. 6-12, (aktivita byla vypočítána dle rovnice 5.5) jsou též dle [6] a doplněné o hodnoty získané na základě taveb č. I až IV.

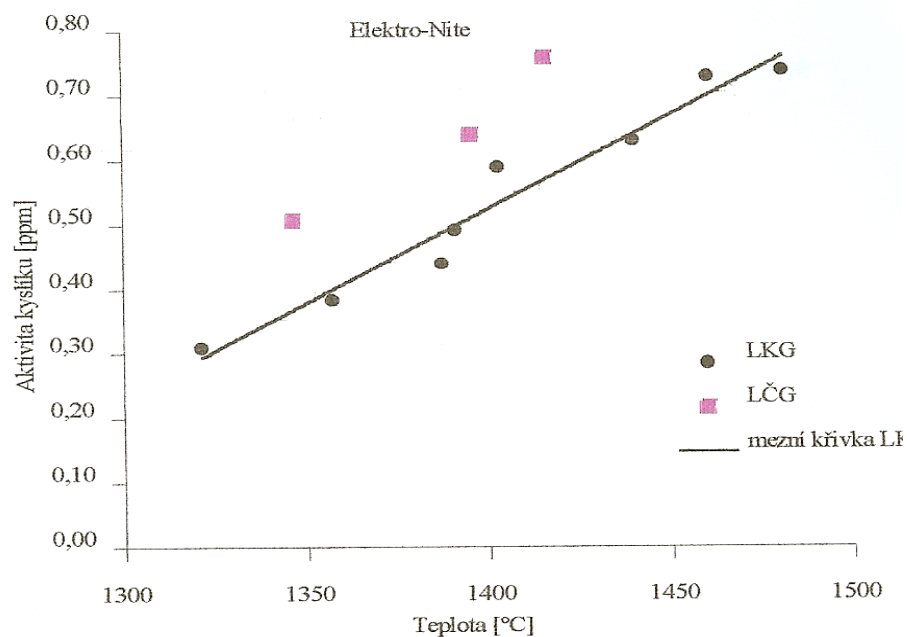
Hodnoty pro teplotní závislosti aktivity kyslíku byly zpracovány pomocí programu Microsoft EXCEL.



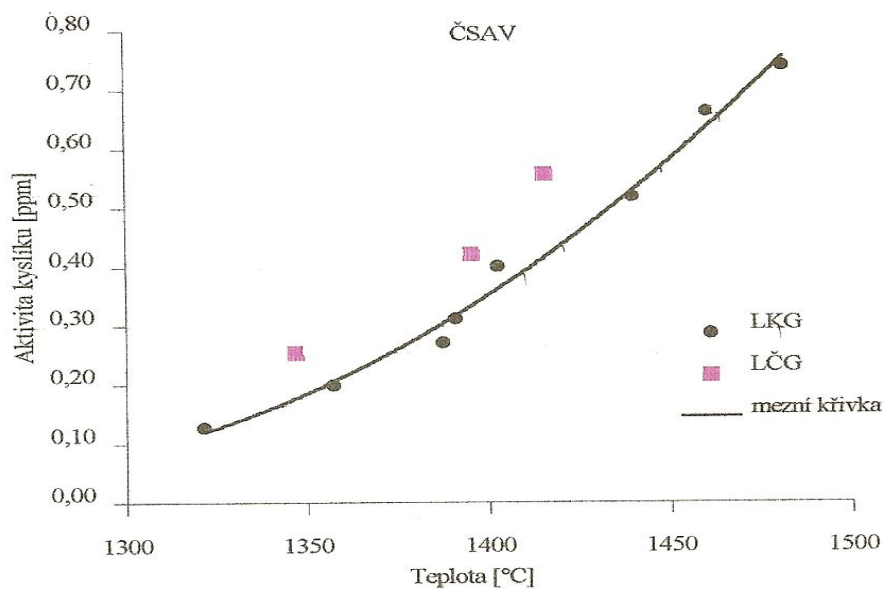
Obr. 6-7 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. IV, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1460 °C), $a_{\text{O}} = 0,66$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



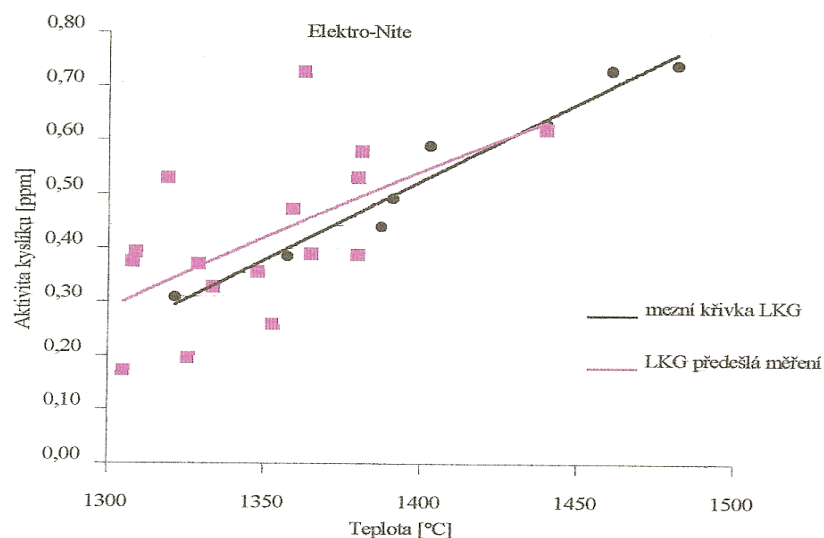
Obr. 6-8 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. IV, (vzorek č. 3 - po modifikaci, teplota 1387 °C), $a_{\text{O}} = 0,27$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



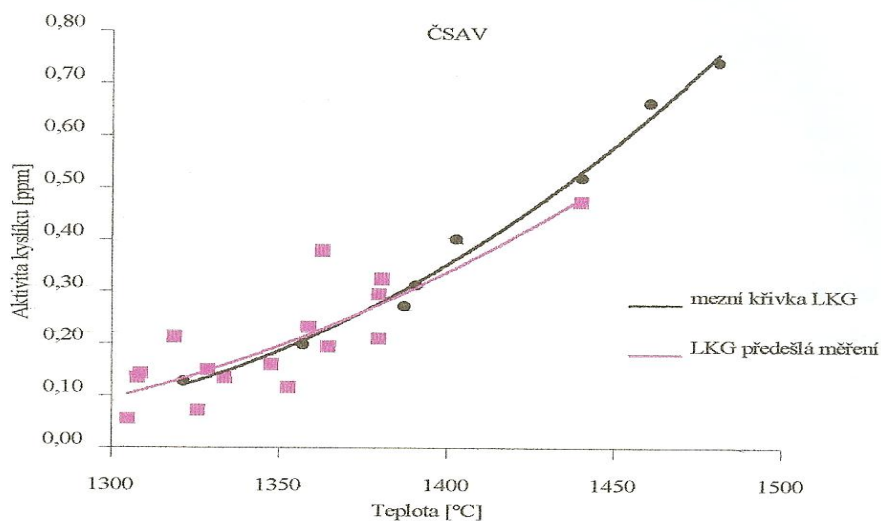
Obr. 6-9 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV), aktivita stanovena dle rovnice (5.2)



Obr. 6-10 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV), aktivita stanovena dle rovnice (5.5)



Obr. 6-11 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV, doplněné o výsledky [6]), aktivita stanovena dle rovnice (5.2)



Obr. 6-12 Závislost aktivity kyslíku litiny na teplotě taveniny po modifikaci a očkování (tavby č. I až IV, doplněné o výsledky [6]), aktivita stanovena dle rovnice (5.5)

Tavba č. V – byla vedena za účelem vyloučení vlivu křemíku. Tavba byla provedena analogicky v indukční peci, bylo nataveno 15 kg vsázkového materiálu, viz tabulka 6-18. tavenina byla zahřátá na teplotu 1520 °C. Kvůli vyloučení vlivu křemíku nebyla použita činidla obsahující křemík. Výdrž na této teplotě byla cca 5 [min] a ihned byla tavenina modifikována v peci modifikačním zvonem. Následovalo měření aktivity kyslíku, hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6-19. Dále byly odlity zkušební tyče Ø 30 x 150 [mm] jejichž materiál, stejným způsobem jako v minulých případech, sloužil pro stanovení mikrostruktury

a chemické složení litiny, které je uvedeno v tabulce 6-20. I v tomto případě bylo stanoveno množství hořčíku analytickým způsobem, viz tabulka 6-21.

Tabulka 6-18 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č. V

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
Hmotnost v peci [kg]		
Modifikátor	VL4 (FeNiMg)	0,240

Tabulka 6-19 Hodnoty aktivity kyslíku po modifikaci, tavba č. V

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
1	1500	-182	1,38	1,37
2	1458	-162	1,13	1,35
3	1404	-170	0,54	0,83
4	1330	-124	0,41	0,91

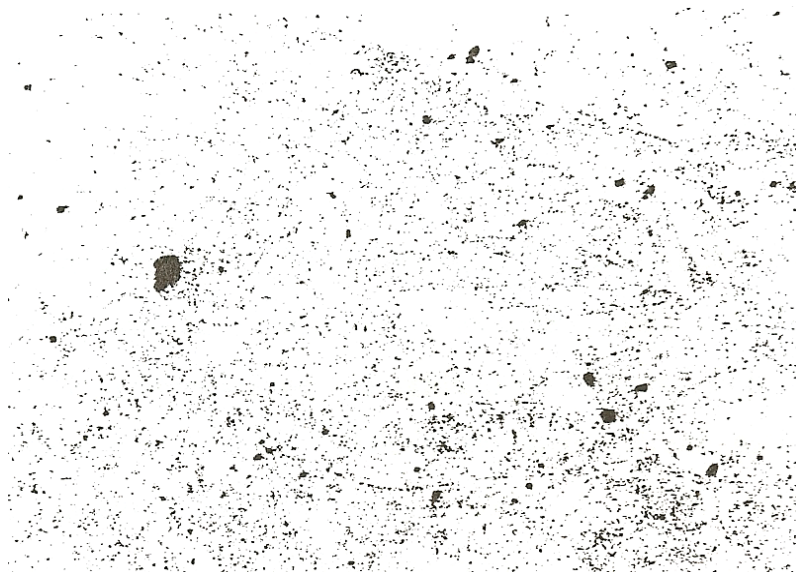
Tabulka 6-20 Chemické složení taveniny po modifikaci, tavba č. V

Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Po modifikaci									
1	3,70	0,26	0,031	0,021	0,007	0,033	0,004	0,84	0,034
2	3,61	0,27	0,033	0,021	0,007	0,033	0,003	0,88	0,022
3	3,60	0,26	0,033	0,021	0,008	0,031	0,004	0,86	0,020
4	3,54	0,25	0,033	0,021	0,006	0,031	0,003	0,86	0,014

Tabulka 6-21 Obsah hořčíku v tavbě č. V (vzorek č. 1, 2, 3, 4)

Prvek	Číslo vzorků, tavba č. V			
	1	2	3	4
Obsah [%]				
Hořčík	0,044	0,030	0,027	0,019

Mikrostruktura vzorku č.1 - tavba V, je uvedena na obr. 6-13. Struktura byla modifikována 0,24 [kg] FeNiMg, množství zbytkového hořčíku 0,034 %. Aktivita kyslíku (a_O) při teplotě C taveniny 1500 ° činila 1,38 [ppm] dle rovnice ČSAV (5.5) a 1,37 [ppm]. Grafit je kuličkový VI, velikost 8, základní kovová hmota obsahuje 50 % lamelárního perlitu a 50 % cementitu. Velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 2000 [μm].



Obr. 6-13 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. V, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1500 °C), $a_0 = 1,38$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Tavba č. VI – byla též vedena za účelem vyloučení vlivu křemíku. Tavba byla také provedena analogicky v indukční středofrekvenční peci, bylo nataveno 15 kg vsázkového materiálu, viz tabulka 6-22. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1540 °C, výdrž na této teplotě byla cca 5 [min] a následovala 2 měření aktivity kyslíku nemodifikované taveniny. Zjištěné hodnoty aktivity, elektromotorického napětí a teploty taveniny jsou uvedeny v tabulce 6-23. Po změření aktivity byla tavenina též modifikována v peci pomocí modifikačního zvonu. Následovala 3 měření aktivity kyslíku, hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6-24. Dále byly odlity zkušební tyče $\varnothing 30 \times 150$ [mm] jejichž materiál, stejným způsobem jako v minulých případech, sloužil pro stanovení mikrostruktury a chemické složení litiny, které je uvedeno v tabulce 6-25.

Tabulka 6-22 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavbu č. VI

Označení materiálu pro tavbu	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
Hmotnost v peci [kg]		
Modifikátor	VI 4 (FeNiMg)	0,240

Tabulka 6-23 Hodnoty aktivity kyslíku před modifikací, tavba č. VI

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
1	1520	-100	5,72	5,30
2	1512	-95	5,64	5,36

Tabulka 6-24 Hodnoty aktivit kyslíku po modifikaci, tabva č. VI

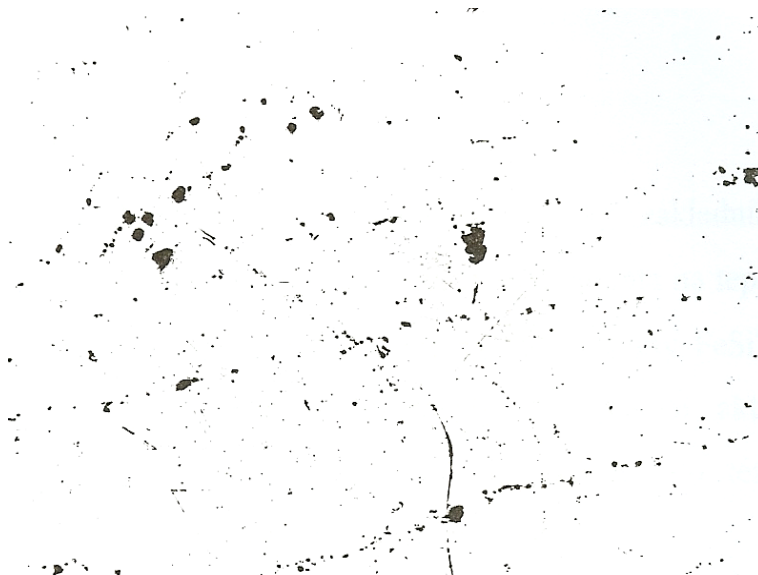
Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
3	1357	-325	0,040	0,09
4	1306	-278	0,039	0,12
5	1267	-351	0,007	0,04

Tabulka 6-25 Chemické složení taveniny po modifikaci, tabva č. VI

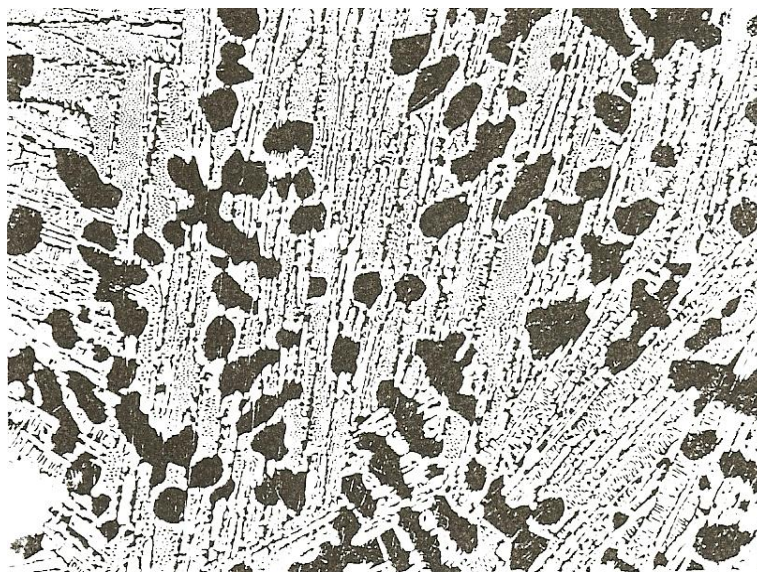
Číslo vzorku	Chemické složení [%]								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mg
Po modifikaci									
3	3,69	0,25	0,030	0,021	0,007	0,033	0,003	0,85	0,032
4	3,60	0,27	0,032	0,021	0,008	0,032	0,004	0,85	0,024
5	3,59	0,26	0,032	0,021	0,006	0,032	0,003	0,85	0,019

Na obr. 6-14 je uvedena mikrostruktura vzorku č. 1, tabva VI, (nemodifikováno) ve struktuře jsou patrné lokální vyloučeniny kuličkového grafitu VI, velikost 8.

Na obr. 6-15 je uvedena struktura vzorku č. 3, tabva VI, modifikováno 0,24 [kg] FeMgNi. Množství zbytkového hořčíku činí 0,032 [%]. Aktivita kyslíku (a_O) činí 0,040 [ppm] pro rovnici (5.5) a 0,09 [ppm] pro rovnici (5.2). Grafit je kuličkový VI, velikost 8. Kovová hmota obsahuje 30 % lamelárního perlitu a 70 % cementitu. Velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 2000 [μm].



Obr. 6-14 Mikrostruktura vzorku litiny, tabva č. VI, (vzorek č. 1 - nemodifikováno, teplota 1520 °C), $a_O = 1,38$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



Obr. 6-15 Mikrostruktura vzorku litiny, tavnice č. VI, (vzorek č. 3 - po modifikaci, teplota 1500 °C), $a_o = 0,040$ [ppm] dle rovnice (5.5),
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Tavnice č. VII – byla též vedena za účelem vyloučení vlivu křemíku. Tavnice byla také provedena analogicky v indukční středofrekvenční peci, bylo nataveno 15 kg vsázkového materiálu, viz tabulka 6-26. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1700 °C. Výdrž na této teplotě byla cca 5 [min] a následovala 2 měření aktivity kyslíku nemodifikované taveniny. Zjištěné hodnoty aktivity (dále i elektromotorického napětí a teploty) taveniny jsou uvedeny v tabulce 6-27. Po změření aktivity byla tavenina modifikována v peci pomocí modifikačního zvonu. Následovalo 7 měření aktivity kyslíku, hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6-28. Dále byly odlity zkušební tyče $\varnothing 30 \times 150$ [mm] jejichž materiál, stejným způsobem jako v minulých případech, sloužil pro stanovení mikrostruktury. Toto měření sloužilo jen jako orientační, pro sledování aktivity kyslíku v tavenině, proto nebylo sledováno chemické složení litiny, ani nebyla sledována struktura.

Tabulka 6-26 Hmotnostní složení použité vsázky pro tavnici č. VII

Označení materiálu pro tavnici	Obchodní označení materiálu	Hmotnost [kg]
Vsázkový materiál	SORELMETAL	15
		Hmotnost v peci [kg]
Modifikátor	VL4 (FeNiMg)	0,240

Tabulka 6-27 Hodnoty aktivit kyslíku před modifikací, tavba č. VII

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci před modifikací				
1	1657	-62	31,69	23,66
2	1605	-60	20,84	16,75

Tabulka 6-28 Hodnoty aktivit kyslíku po modifikací, tavba č. VII

Číslo vzorku	Teplota [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a _O [ppm]	
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)
Měřeno v peci po modifikaci				
3	1456	-180	1,03	1,16
4	1450	-160	1,25	1,45
5	1400	-230	0,27	0,41
6	1390	-139	0,84	1,26
7	1300	-200	0,11	0,30
8	1280	-200	0,09	0,27
9	1275	-215	0,06	0,21

Výše uvedených 7 typů taveb ukázalo některé souvislosti mezi aktivitou kyslíku, vliv provádění modifikace v peci nebo v pánvi a současně potvrdilo potřebnou vhodnost vsázkových surovin a správný průběh vedení tavby. V tabulce 6-29 je uveden souhrnný přehled o hodnotách aktivit a odpovídajících strukturách litiny.

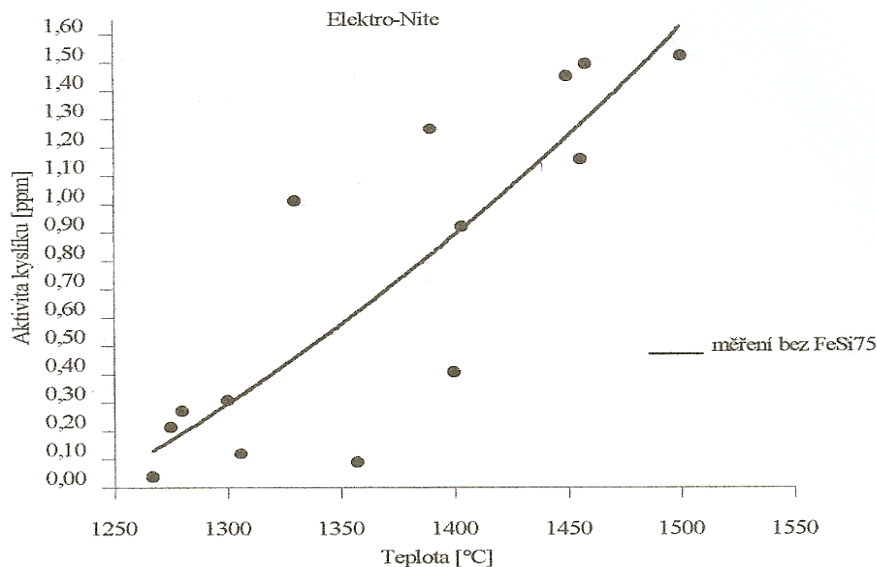
Tabulka 6-29 Souhrnný přehled vybraných výsledků taveb č.I až č.VI

Číslo tavby	Číslo vzorku	Aktivita kyslíku [ppm]		Mikrostruktura litiny podle ČSN 42 0461
		dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)	
I.	2.	0,40	0,59	90% VI6+10% III6-P1-P50-Fe30-C20-Cv6000
II.	2.	5,16	2,94	III5-P0-Fe100
	4.	1,57	1,66	III5-P0-Fe100
	5.	0,56	0,76	III-6-P1-P6-Fe94
III.	1.	0,74	0,74	VI6-P1P20-Fe80
IV.	1.	0,66	0,73	VI7-P1-P6-Fe94
	3.	0,27	0,44	VI7-P1-P20-Fe80
V.	1	5,72	5,30	VI8-P1-P50-C50-Cv2000
VI.	3.	0,04	0,08	VI8-P1-P30-C70-Cv2000

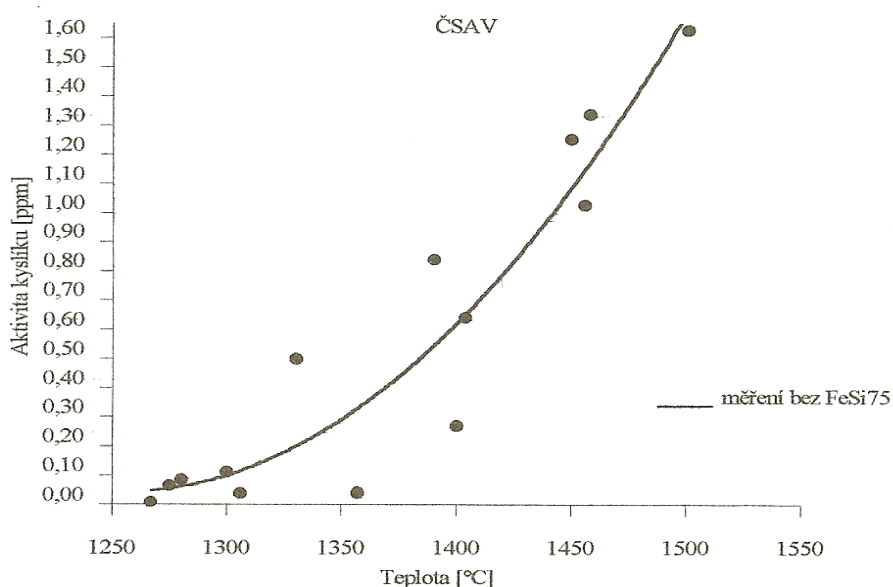
Teplotní závislosti aktivit kyslíku s vyloučením vlivu křemíku, tavby č. V až č.VII, jsou uvedeny na obr. 6 – 16 (aktivita vypočítána dle rovnice 5.2) a 6-17 (aktivita vypočítána dle rovnice 5.5). Vliv křemíku na teplotní závislost aktivitu kyslíku je patrný z obr. 6-18

(aktivita vypočítána dle rovnice 5.2) a na obr. 6-19 (aktivita kyslíku vypočítána dle rovnice 5.5). Tyto grafické závislosti jsou obohaceny o hodnoty aktivit kyslíku, které byly získány u taveb č. I až č. IV (se zahrnutím vlivu křemíku).

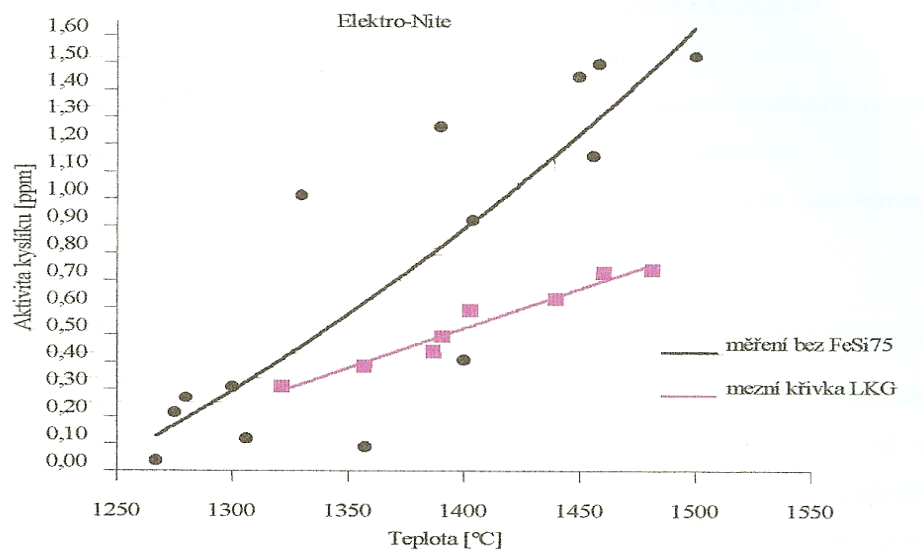
Hodnoty pro teplotní závislosti aktivity kyslíku byly zpracovány pomocí programu Microsoft EXCEL.



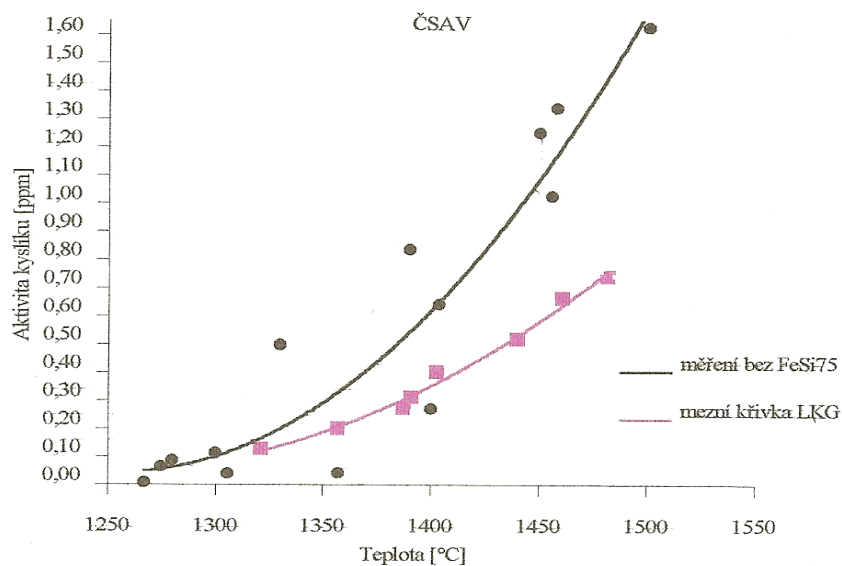
Obr. 6-16 Teplotní závislost aktivity kyslíku s vyloučením vlivu křemíku (dle rovnice 5.2 – Electro-Nite)



Obr. 6-17 Teplotní závislost aktivity kyslíku s vyloučením vlivu křemíku (dle rovnice 5.5 – ČSAV)



Obr. 6-18 Porovnání teplotních závislostí získaných aktivit kyslíku při vyloučení vlivu Si (dle rovnice 5.2 – Electro-Nite)



Obr. 6-19 Porovnání teplotních závislostí získaných aktivit kyslíku při vyloučení vlivu Si (dle rovnice 5.5 – ČSAV)

6.1.4 Hodnocení výsledků změn aktivit kyslíku litiny s použitím modifikátoru VL 4

Při sledování aktivity kyslíku v souvislosti s modifikačním účinkem modifikátoru VL 4 (FeNiMg) byly potvrzeny také již obecně známé poznatky, jako např., že teplota taveniny má značný vliv na množství kyslíku v tavenině, resp. na jeho aktivitu. Aktivita kyslíku roste s teplotou, ale současně také závisí na vsázkových surovinách a metalurgických podmínkách přípravy taveniny. S rostoucí teplotou se tavenina výrazně okysličuje. To má značný vliv na modifikační účinek modifikátoru. Modifikátor se v této situaci převážně podílí na dezoxidaci taveniny vyráběné litiny a klesá jeho nutné množství pro úspěšnou modifikaci – tj. pro tvorbu kuličkového grafitu.

Hodnoty aktivit kyslíku získané u tavby č. I a II (modifikace a grafitizační očkování) bylo prováděno v modifikační pánvi souvisely s tím, že během měření aktivity kyslíku v pánvi nastal značný pokles teploty a nebylo již možné provádět více měření aktivity kyslíku. Proto byl u následujících taveb jiný způsob modifikace – tj. pomocí modifikačního zvonu. U tavby č. I byla zjištěna při teplotě 1587 [°C] aktivita kyslíku (a_O) 3,37 [ppm] – vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 2,32 [ppm] – vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě 1403 [°C] již byly hodnoty aktivit výrazně nižší, tj. 0,40 [ppm] – stanoveno rovnicí ČSAV (5.5) a 0,59 [ppm] dle rovnice Electro-Nite (5.2).

U tavby č. II se projevilo přidávání jiného množství modifikátoru do taveniny. Zde byla získána litina s červíkovitým grafitem, viz obr. 6-2 a obr. 6-3. U této tavby byla pro teplotu taveniny 1697 [°C] zjištěna aktivita kyslíku 12,48 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a hodnota 6,98 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Současně bylo zjištěno, že po modifikaci aktivita kyslíku v tavenině litiny klesla. Ta činila např. při teplotě taveniny 1648 °C 5,16 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 2,94 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). S klesající teplotou byly po modifikaci zjištěny i nižší hodnoty aktivit kyslíku. Např. při teplotě taveniny 1347 [°C] 0,26 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,51 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2).

U taveb č. III a č. IV, které byly ohřáté na teplotu 1500 [°C] a byla provedena modifikace došlo k menší oxidaci taveniny, která byla způsobena vlivem nižší teploty. Tím také došlo k většímu využití modifikátoru pro modifikační účinek – tvorbu kuličkového grafitu. Hodnoty aktivit kyslíku se pohybovaly v rozmezí 0,74 až 0,13 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,76 až 0,31 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Hodnoty zbytkového hořčíku stanovené kvantometrem se pohybovaly v rozmezí 0,049 až 0,040 [%] a hodnoty zbytkového hořčíku stanovené analyticky se pohybovaly od 0,055 do 0,050 [%]. Mikrostruktura těchto litin odpovídala litině s kuličkovým grafitem, viz tavba č. III VI6-P1P20-Fe80 a tavba č. IV - VI7-P1-P6-Fe94, vorek č.1 a VI7-P1-P20-Fe80, vzorek č. 3.

Na základě získaných hodnot aktivit kyslíku je možno opět konstatovat, že aktivita kyslíku s rostoucí teplotou roste. Aktivity kyslíku v podmínkách tavby č. III po modifikaci jsou nízké, nepřesahují 1 [ppm]. Tak např. při teplotě taveniny 1482 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,74 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,76 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě taveniny 1322 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,13 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,31 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Podobné hodnoty aktivit kyslíku po modifikaci taveniny v peci modifikačním zvonem lze spatřovat i u tavby č. IV. Při teplotě taveniny 1460 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,66 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,73 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě taveniny 1387 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,27 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,44 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2).

Zjištěné hodnoty byly porovnány s hodnotami, které byly získány z předešlých experimentů prováděných na Katedře strojírenské metalurgie na TU v Liberci. K porovnání

hodnot došlo kvůli změně modifikátoru a vsázkového materiálu. Z obou závislostí je zřejmé, že výsledky si vzájemně odpovídají. K rozdílu dochází u výsledků stanovených rovnicí (5.2) elektro-Nite v rozmezí teplot 1320 až 1400 °C.

Z výsledků aktivit kyslíku, které byly provedeny za účelem sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a s ní spojenou změnu aktivity kyslíku, viz tab. č. V až č. VII (tavenina pouze modifikována modifikačním zvonek) je patrné, že s rostoucí teplotou aktivita kyslíku roste. Při teplotě taveniny 1300 °C, viz tab. č. V, činila aktivita kyslíku (a_O) 1,38 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 1,37 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě taveniny 1330 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,41 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,91 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2).

U tab. č. VI byla nejdříve sledována aktivita kyslíku (a_O) nemodifikované taveniny, která při teplotě 1520 °C činila 5,72 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 5,30 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Po modifikaci činila aktivita kyslíku (a_O) při teplotě taveniny 1357 [°C] 0,04 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,09 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě taveniny 1267 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,007 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,04 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Těmito hodnotám aktivit kyslíku neodpovídala očekávaná mikrostruktura litiny s kuličkovým grafitem. Mikrostrukturu této litiny lze charakterizovat následovně, grafit je kuličkový VI, velikost 8. Kovová hmota obsahuje 30 % lamelárního perlitu a 70 % cementitu. Velikost největších útvarů cementitu nepřesahuje 2000 [μm].

U tab. č. VII byla zjišťována aktivita kyslíku surového železa (a_O), která při teplotě taveniny 1657 °C činila 31,69 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 23,66 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Ve srovnání s tab. č. I, vzorek č. 1, kde byla zjišťována aktivita kyslíku taveniny s přidaným křemíkem ve formě FeSi75 jako vsázkového materiálu, při teplotě taveniny 1697 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 12,48 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 6,98 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Z těchto hodnot je patrný pokles aktivity kyslíku při použití křemíku jako vsázkového materiálu ještě před modifikačním účinkem modifikátoru.

V porovnání s tab. č. IV, vzorek č. 1, při teplotě taveniny 1460 °C byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 0,66 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,73 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2) a při teplotě taveniny 1458 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku (a_O) 1,13 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 1,35 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). I zde je značný pokles aktivity kyslíku při použití křemíku jako vsázkového materiálu. Z uvedených grafických závislostí 6-18 a 6-19 je také patrný značný vliv křemíku na dezoxidaci taveniny při teplotách okolo 1500 °C. S klesající teplotou taveniny klesá i vliv křemíku na dezoxidaci.

V této souvislosti je třeba uvést, že v této části řešení doktorské práce byla provedena celá řada experimentů, avšak pro tuto práci byly vybrány pouze jejich zástupci.

6.2 Sledování aktivity kyslíku v tavenině EN GJS (LKG) při podmínkách interní oxidace

Cílem bylo zkoumání intenzivní oxidace na změnu aktivity kyslíku v litině s kuličkovým grafitem. Kyslík se do taveniny přidával v podobě vysušených okujů. Současně byly sledovány mechanické vlastnosti vyrobené litiny. Za tímto účelem bylo vyrobeno celkem 8 taveb. Tab. č. 2 a č. 8 byly připraveny se stejným množstvím okujů (0,05 kg), ale s různou dobou reakce s taveninou.

6.2.1 Příprava, provádění experimentálních taveb a měření aktivity kyslíku

Zkušební tavby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU v Liberci. Pro tavby byla použita středofrekvenční indukční pec VEM, určená na 20 kg taveniny. Pec byla vyzděna kyselou vyzdívkou SURACIT. Ukázka této pece je na obr. 6-1. Jako vsázkový materiál bylo též použito surové železo pod obchodním názvem SORELMETAL, jeho chemické složení je uvedeno v tabulce 6-1. V indukční peci pak bylo roztaveno 20 kg surového železa a z důvodu zvýšení obsahu křemíku přidáno 0,25 [kg] FeSi75.

Tavenina byla v peci, ohřátá na teplotu 1450⁰C (měřeno pyrometrem). Byl odebrán křemennou trubičkou vzorek pro určení množství celkového kyslíku v tavenině. Modifikace byla provedena na základě metody SANDWICH, tj. ve speciální hluboké pánvi, která byla opatřena víkem. Na dno modifikační pánve se před nalitím taveniny byl umístěn modifikátor COMPACTMAG, očkovadlo FeSi75 a na to vrstva litinových třísek. Modifikační pánve pro hmotnost 20 kg taveniny byla opatřena kyselou vyzdívkou ACYKUP. Chemické složení použitého modifikátoru je v tabulce 6-30. Po ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovadlem SUPERSEED. Pak byl opět odebrán křemennou trubičkou vzorek pro určení množství celkového kyslíku v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkování. Chemické složení grafitizačních očkovadel je uvedeno v tabulce 6-31 a složení vsázky pro všechny tavby jsou v tabulce 6-32. Hmotnost okujů přidávaných do jednotlivých vsázek je v tabulce 6-33.

Tabulka 6-30 Chemické složení modifikátoru COMPACTMAG

Chemické složení [%]					
Si	Mg	KVZ	Ca	Al	Fe
44 až 48	5 až 6	5 až 7	1,8 až 2,3	max.1	zbytek

Tabulka 6-31 Chemické složení použitých očkovadel

Chemické složení [%]					
	Fe	Si	Al	Sr	Ca
FeSi75	75	25			
SUPERSEED		75	Max.0,5	0,8	0,1

Tabulka 6- 32 Hmotnostní složení použité vsázky

Materiál	Hmotnost v peci [kg]
SORELMETAL	20
FeSi75	0,25 (1,25 %)
Hmotnost v pánvi [kg]	
FeSi75	0,156 (1,65 %)
SUPERSEED	0,03 (0,15 %)
COMPACTMAG	0,33 (1,65 %)

V tabulce 6-33 Přehled hmotností okují přidávaných do kovové vsázky

Číslo tavby	Hmotnost okují přidávaných do vsázky [kg]	Množství okují ve vsázce [%]
1	0	0
2	0,05	0,25
3	0,08	0,4
4	0,1	0,5
5	0,125	0,625
6	0,15	0,75
7	0,2	1
8	0,05	0,25

Příprava taveniny v peci probíhala standardním postupem, po ohřátí taveniny na teplotu 1450 °C (měřeno pyrometrem) byla stažena s povrchu taveniny struska a byl odebrán vzorek pro stanovení chemického složení na kvantometr („penízek“ odlitý do měděné kokily). Dále byla změřena aktivita kyslíku. Pak následovalo přelití taveniny do modifikační pánve. V této pánvi bylo provedeno i grafitizační očkování. Opět byly z taveniny odebrány vzorky pro stanovení chemického složení vyráběné litiny.

Bylo provedeno i měření aktivity kyslíku taveniny v peci a tavenině v pánvi po modifikaci a grafitizačním očkování. Chemické složení před a po modifikaci jednotlivých taveb litin bylo sledováno spektrometrem ve firmě ŽOS Liberec. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 6-34 a 6-35. Naměřené hodnoty elektromotorického napětí v tavenině před modifikací a očkováním a po nich je uvedeno v tabulkách 6-36 a 6-37.

Tabulka 6-34 Hodnoty chemického složení jednotlivých taveb pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem před modifikací taveniny

Číslo tavby	Chemické složení [%]				
	C	Si	P	Mn	S
1	4,07	0,994	0,020	0,033	0,009
2	3,86	0,952	0,019	0,031	0,008
3	3,94	0,944	0,021	0,035	0,008
4	3,95	0,928	0,018	0,027	0,008
5	3,85	0,828	0,023	0,025	0,009
6	3,82	0,887	0,022	0,030	0,008
7	3,80	0,820	0,022	0,024	0,008
8	3,97	1,037	0,019	0,040	0,008

Tabulka 6-35 Hodnoty chemického složení jednotlivých taveb pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem po modifikaci taveniny (metoda SANDWICH)

Číslo tavby	Chemické složení [%]					
	C	Si	P	Mn	S	Mg
1	4,046	2,52	0,019	0,043	0,009	0,050
2	3,819	2,61	0,020	0,050	0,009	0,043
3	3,754	2,74	0,022	0,052	0,009	0,045
4	3,793	2,72	0,020	0,048	0,009	0,043
5	3,815	2,77	0,022	0,042	0,008	0,045
6	3,741	2,73	0,022	0,048	0,009	0,045
7	3,679	2,75	0,023	0,041	0,008	0,038
8	3,67	3,00	0,019	0,057	0,014	0,040

Dále byly na základě rovnic (5.5) a (5.2) vypočítány hodnoty aktivity kyslíku, které jsou také uvedeny v příslušných tabulkách. Vyhodnocení celkového kyslíku v tavenině před modifikací a očkovaním a po nich bylo provedeno na analyzátoru plynů LECO TC 336 ve SVÚM a.s. Brno. Hodnoty celkového množství kyslíku v tavenině litiny před a po modifikaci je uvedeno v tabulce 6-38.

Po metalurgickém ošetření taveniny, tj. po modifikaci a očkování (sekundární metalurgii) byla tavenina odlita do připravených bentonitových forem, které sloužily k výrobě zkušebních odlitků - Ø 30 x 150 mm a Y2 bloků. Složení formovací směsi pro výrobu forem je uvedeno v příloze č. 1.

Vzhledem k tomu, že výsledky přidání okují do vsázky v tavbách č. 1 až č.7 nenaznačovaly původní předpoklady, byla provedena ještě tavba č. 8 při které bylo přidáno 0,05 [kg] vysušených okují do modifikační pánve na modifikátor a zakryto železnými třískami. Účelem této tavby bylo zjištění výsledku, jestliže proběhne oxidace taveniny bez možnosti ustavení rovnovážného stavu. Chemické složení této tavby před a po modifikaci je uvedeno v tabulce 6-34.

Z naměřených, resp. vypočítaných hodnot aktivit byly sestrojeny grafické závislosti aktivity kyslíku na teplotě taveniny před a po její modifikaci, viz obr. 6-20 a 6-21.

Tabulka 6-36 Hodnoty aktivity kyslíku, teploty a elektromotorického napětí v tavbách vyráběné litiny před modifikací a očkování

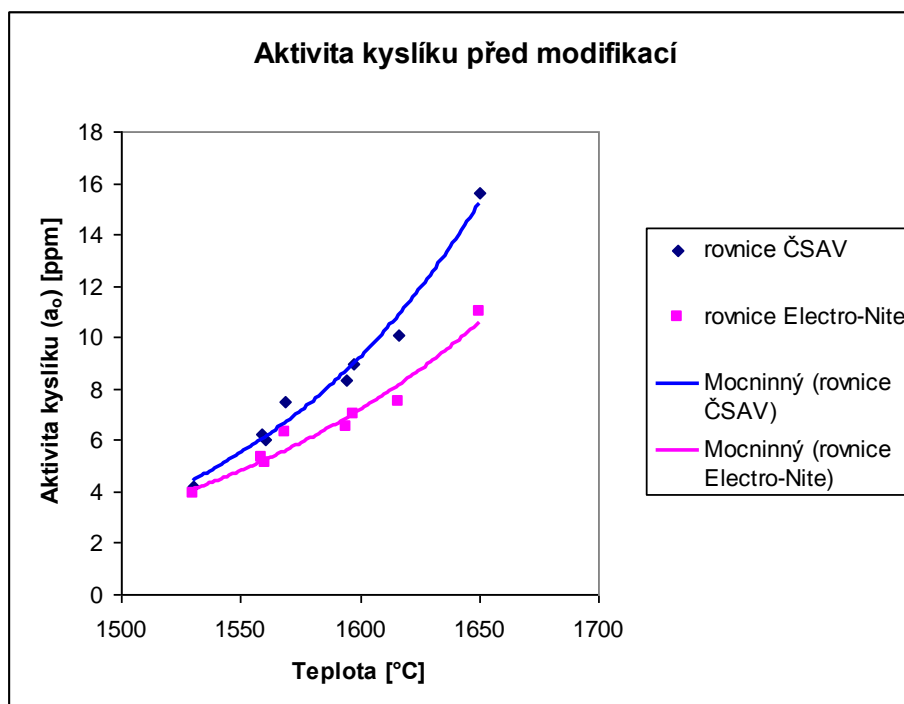
Číslo tavby	Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku [ppm]		Hmotnost okují [kg]
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro- Nite (5.2)	
1	1569	-104	7,46	6,3	0
2	1616	-116	10,1	7,5	0,050
3	1594	-115	8,3	6,5	0,080
4	1560	-116	6,0	5,1	0,100
5	1559	-112	6,2	5,3	0,125
6	1597	-111	9,0	7,0	0,150
7	1530	-112	4,2	3,9	0,200
8	1650	-105	15,6	11,0	0,050

Tabulka 6-37 Hodnoty aktivity kyslíku, teploty a elektromotorického napětí v tavných vyráběné litiny po modifikaci

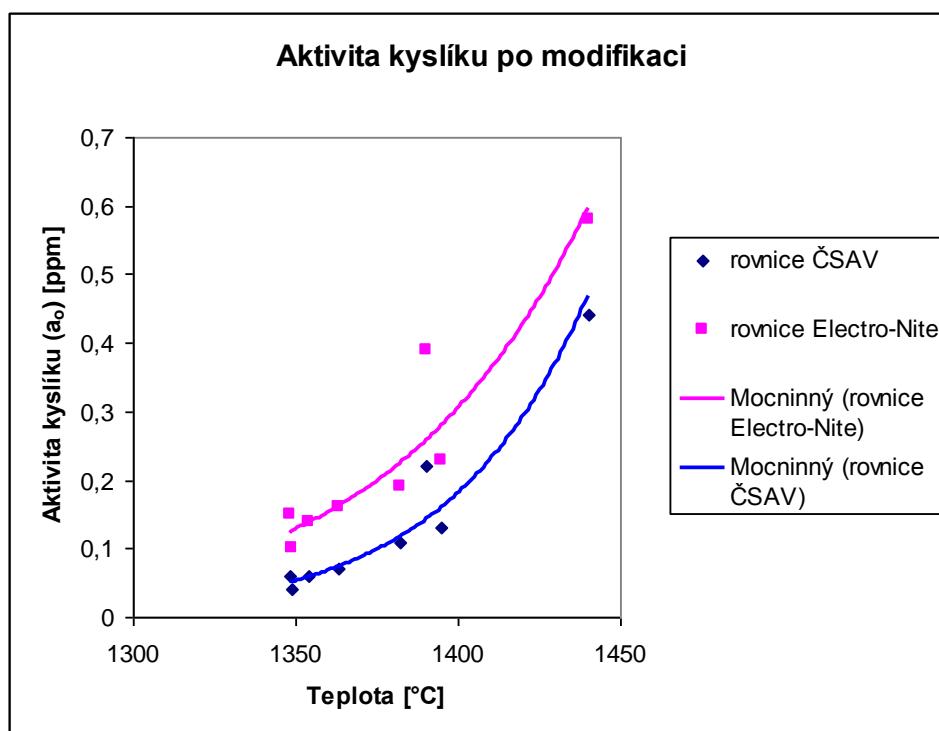
Číslo tavby	Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku [ppm]		Hmotnost okují [kg]
			dle rovnice ČSAV (5.5)	dle rovnice Electro-Nite (5.2)	
1	1354	-283	0,06	0,14	0
2	1363	-273	0,07	0,16	0,050
3	1395	-263	0,13	0,23	0,080
4	1349	-300	0,04	0,10	0,100
5	1348	-273	0,06	0,15	0,125
6	1382	-268	0,11	0,19	0,150
7	1440	-216	0,44	0,58	0,200
8	1390	-220	0,22	0,39	0,050

Tabulka 6-38 Hodnoty celkového množství kyslíku před a po modifikaci a očkovaní (přístroj LECO TC 336)

Číslo tavby	Celkové množství kyslíku v tavenině [ppm]	
	před modifikací a očkovaním	po modifikaci a očkovaní
1	35	24
2	34	53
3	33	47
4	31	24
5	30	13
6	44	24
7	23	40
8	25	51



Obr. 6-21 Závislost aktivity kyslíku na teplotě před modifikací



Obr. 6-22 Závislost aktivity kyslíku na teplotě po modifikaci

Zjištěné hodnoty aktivity kyslíku byly přepočítány na srovnávací hodnoty aktivity pro srovnávací teplotu 1400°C, dle vztahu:

$$a_s = a_n - [e^{(0,0114 \cdot T_n)} - e^{(0,0114 \cdot 1400)}] * 4 \cdot 10^{-8} \quad (6.1)$$

kde značí: a_s - aktivitu při srovnávací teplotě;

a_n - aktivitu normální, tj. vypočítaná pro danou teplotu;

T_n - teplotu taveniny při měření, resp. výpočtu aktivity.

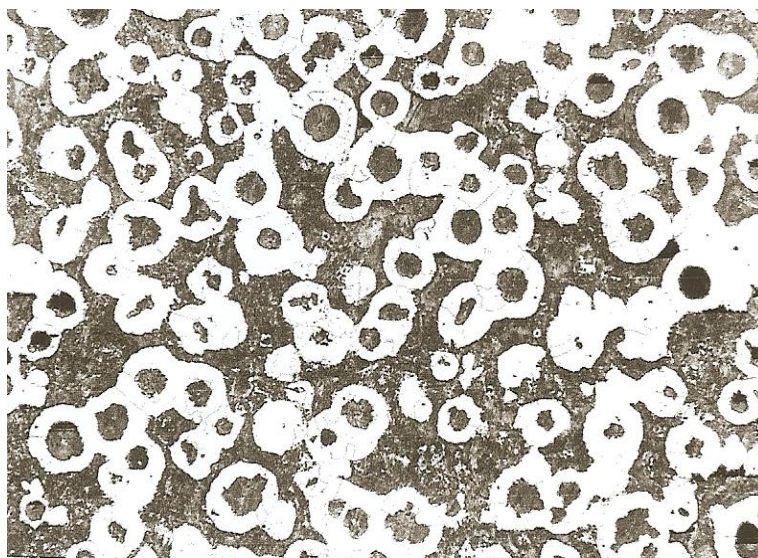
Hodnoty aktivity přepočítané na srovnávací teplotu 1400 [°C] jsou uvedeny v tabulce 6-39.

Tabulka 6-39 Hodnoty aktivit kyslíku po modifikaci přepočítané na srovnávací teplotu 1400 [°C]

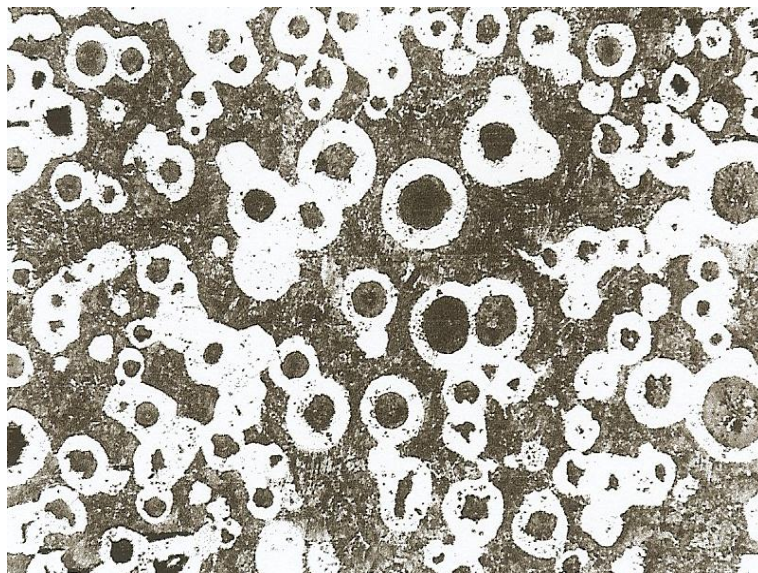
Číslo tavby	Hmotnost přidávaných okují do taveniny[kg]	Přepočítaná aktivita kyslíku dle rovnice (5.5) [ppm]	Přepočítaná aktivita kyslíku dle rovnice (5.2) [ppm]
1	0	0,17	0,27
2	0,050	0,16	0,26
3	0,080	0,16	0,25
4	0,100	0,17	0,26
5	0,125	0,18	0,29
6	0,150	0,16	0,25
7	0,200	0,29	0,44
8	0,050	0,25	0,42

6.2.2 Metalografické hodnocení struktury a mechanických vlastností

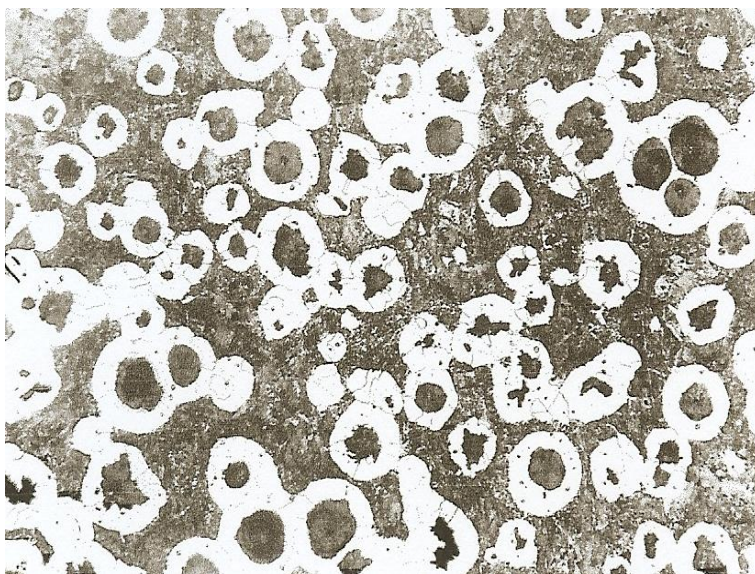
Z příslušných odlitých vzorků Ø 30 x 15 mm byla pro metalografické pozorování obráběním zhotovena zkušební tělíska, která byla připravena k metalografickému pozorování (broušena na metalografických papírech a leptána). Pro leptání byl použit Nital 3%. K metalografickému pozorování struktury byl použit světelný mikroskop NEOPHOT 21 (výrobce Carl Zeiss Jena). Nejdříve byla sledována struktura v neleptaném stavu za účelem stanovení tvaru, rozložení a velikosti grafitu při 100 násobném zvětšení. Po naleptání byla sledována matrice litiny. Pro účely této práce byly vybrány struktury několika taveb, které jsou na obr. 6-23 až 6-30.



Obr. 6-23 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 1 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,17$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (bez okují)



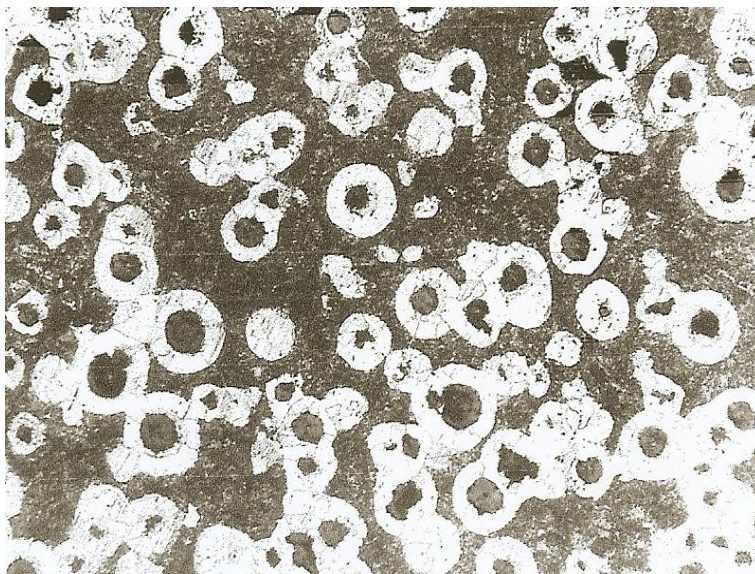
Obr. 6-24 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 2 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,16$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (0,25 hmot. % okují)



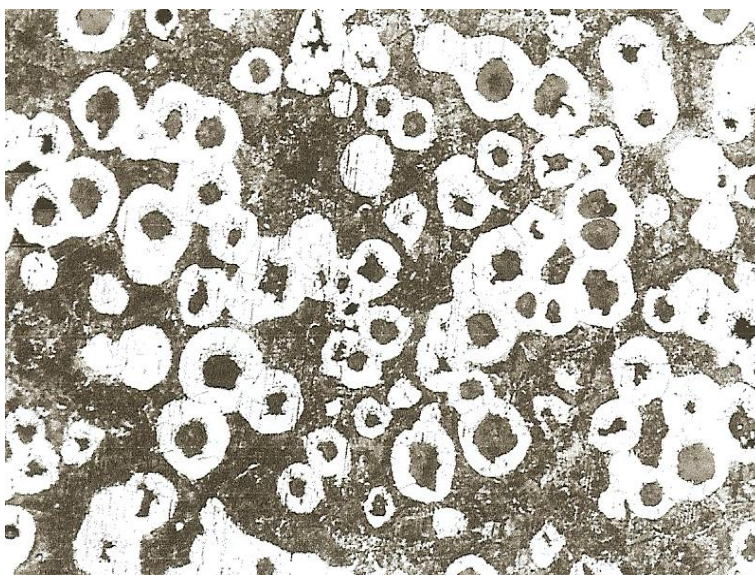
Obr. 6-25 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 3 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,16$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (0,40 hmot. % okují)



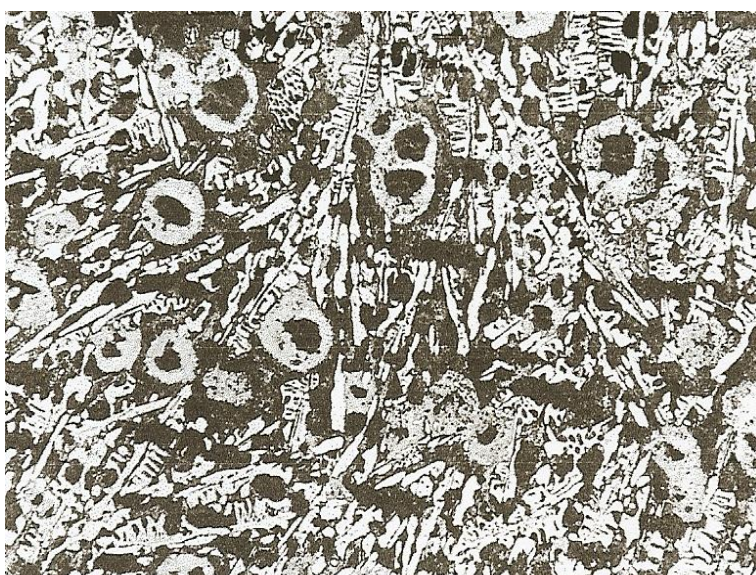
Obr. 6-26 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 4 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,17$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x. (0,50 hmot. % okují)



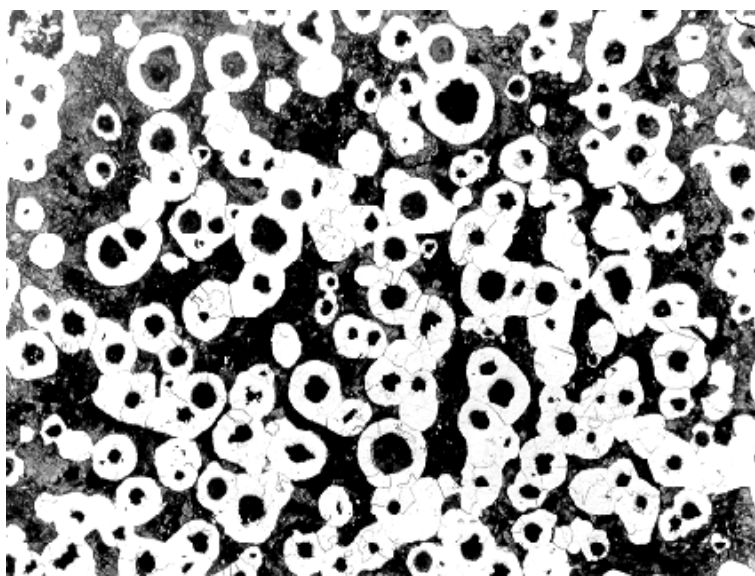
Obr. 6-27 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 5 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,18$ [ppm],
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (0,60 hmot. % okují)



Obr. 6-28 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 6 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,16$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (0,75 hmot. % okují)



Obr. 6-29 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 7 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,29$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (1 hmot. % okují)



Obr. 6-30 Mikrostruktura vzorku – tavba č. 8 po modifikaci, $a_{O1400} = 0,25$ [ppm]
leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, (2,5 hmot. % okují)

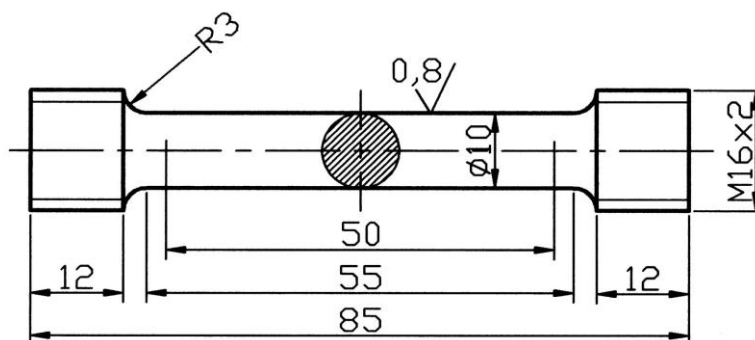
Mikrostruktura litiny po modifikaci byla vyhodnocena dle ČSN 420461. Současně při této příležitosti byl vyhodnocen i počet kuliček (nodulí) připadající na mm² struktury litiny. Zjištěná mikrostruktura je souhrnně uvedena v tabulce 6-40.

Tabulka 6-40 Přehled mikrostruktury vzorků jednotlivých taveb vyráběné litiny s kuličkovým grafitem

Číslo tavby	Mikrostruktura dle ČSN 420461	Počet nodulí [kuličky.mm ⁻²]
1	60% VI6+40% V6-P45	135
2	70% VI5+30% V6-P70	120
3	60% VI5+40% V6-P45	100
4	60% VI5+40% V6-P70	120
5	70% VI5+30% V6-P70	100
6	30% VI5+70% V6-P45	105
7	30% VI6+70% V6-P15-F15-C40-Cv 6000	30
8	40% VI5+60% V7-P45	105

6.2.3 Hodnocení mechanických vlastností litiny

Mechanické vlastnosti vyrobené litiny byly sledovány na zkušebních tyčích, které byly vyrobeny z bloku Y2. Rozměry a tvar zkušebních tyčí jsou v souladu s ČSN 42 0316. Pro měření tahových charakteristik vzorků litin byl použit univerzální trhací stroj TIRA Test 2300, který je k dispozici na KSP-FS, TU v Liberci.



Obr. 6-31 Schéma zkušební tyče pro zkoušku tahem litiny GJS

Zjištěné průměrné hodnoty mechanických vlastností jsou uvedeny v souhrnné tabulce 6-41.

Tabulka 6-41 Průměrné hodnoty mechanických vlastností vzorků jednotlivých taveb litin

Číslo tavby	Hodnoty mechanických vlastností		
	Mez pevnosti R_m [MPa]	Smluvní mez kluzu $R_{p\ 0,2}$ [MPa]	Tažnost A_5 [%]
1	400	274	22
2	405	270	16
3	389	240	15
4.	410	253	13
5	411	267	18
6	412	284	18
7	405	271	16
8	408	252	15

Ze získaných výsledků je patrné, že se jedná o výrobu litiny s kuličkovým grafitem EN GJS 400-18, která odpovídá bývalému značení litiny dle ČSN 42 2304 nebo bývalému značení dle německé normy - GGG 40.

6.2.4 Hodnocení dosažených výsledků

Ze získaných hodnot sledované aktivity kyslíku je patrné, že přidání malého množství okují do taveniny nevedly k výraznému zvyšování celkového množství kyslíku v tavenině vyráběné litiny. Dle teoretického předpokladu, by měly okuje zvyšovat množství celkového kyslíku v tavenině litiny s kuličkovým grafitem. Kyslík by se měl při sekundárním metalurgickém zpracování vázat na hořčík, (viz Ellinghamův diagram, obr. 3-2), křemík a další prvky. Produkty těchto reakcí by měly ovlivňovat množství grafitizačních zárodků pro tvorbu kuličkového grafitu.

Celkový kyslík se před modifikací pohybuje od 23 do 44 [ppm], po modifikaci se pohybuje v rozmezí od 13 do 53 [ppm]. U tavby č.2, č.3, č.7 a č.8 se celkové množství kyslíku po modifikaci zvyšuje, u ostatních taveb klesá. U tavby č. 8 (přidání 0,05 kg okují přímo do modifikační pánve), dochází k nárůstu celkového množství kyslíku o 100 % proti množství celkového kyslíku před modifikací.

Hodnoty aktivity kyslíku závisí na teplotě, s rostoucí teplotou vzrůstají. Před modifikací nejvyšší aktivita kyslíku byla zjištěná při teplotě 1616 °C, která činí 10,1 [ppm] bez ohledu, že se do pece přidalo 0,05 [kg] vysušených ocelových okují. Nejnižší při teplotě 1530°C, která je 4,24 [ppm], tj. u tavby č. 7. Výrazně vyšší hodnoty aktivity kyslíku vykazuje tavba č. 8, okuje přidané do modifikační pánve, při teplotě 1650 °C je aktivita 15,6 [ppm]. Po modifikaci jsou aktivity kyslíku výrazně nižší, pohybují se od 0,06 [ppm] při teplotě 1357 °C do 0,44 [ppm] při teplotě 1440 °C. Také poměrně vyšší hodnotu aktivity kyslíku vykazuje tavenina litiny tavby č. 8 0,22 [ppm] při teplotě 1390 °C. Při porovnání taveb č.2 a č.8 (stejně množství okují 0,05 kg), ale různá doba reakce okují s taveninou. Vyšší aktivitu kyslíku po modifikaci vykazovala tavba č. 8. To bylo způsobeno tím, že při tavbě č.2 kyslík vnesený do taveniny prostřednictvím okují reagoval s ostatními prvky při vyšší teplotě podstatně delší dobu, než u tavby č.8.

Pokud sledujeme strukturu litiny, jde o litinu perliticko-feritickou s pravidelně zrnitým grafitem s velikostí od 30 do 120 [μm]. Struktura litiny z tavby č. 7 (0,15 kg okují přidávaných do pece) je od ostatních odlišná, je tvořena malým množstvím globulárního grafitu s výrazným podílem volného cementitu, struktura odpovídá značení dle ČSN 420461 30% VI6+70% V6-P15-F15-C40-Cv 6000, s podílem 30 kuliček na [mm²].

Mechanické vlastnosti litiny odpovídají litině EN EN GJS 400-18, která odpovídá bývalému značení litiny dle ČSN 42 2304 nebo bývalému německému značení GGG 40.

6.3 Hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu odlitků z EN GJS (LKG) s ohledem na přidávání okují do taveniny

Hlavním cílem experimentální práce bylo hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu LKG. Experimenty měly sledovat souvislost mezi aktivitou kyslíku a účinností modifikačního procesu tj. změny struktury a mechanických vlastností vyráběné LKG. Z hlediska technologických vlastností byla práce zaměřena na souvislost mezi aktivitou kyslíku s výskytem staženin. Měření měla zjistit, zda dochází k měřitelné závislosti a jakých hodnot se při tom dosahuje.

Obsah kyslíku v tekutém kovu byl pro potřeby experimentu upravován různým množstvím vysušených okují (Fe_2O_3).

6.3.1 Příprava a provádění experimentálních taveb

Zkušební tavby byly prováděny ve slévárně KSP-FS, TU v Liberci. Pro tavby byla použita opět středofrekvenční indukční pec VEM (s kyselou vyzdívkou SURACIT), určená na 20 kg taveniny. Jako vsázkový materiál bylo též použito surové železo SORELMETAL. Jeho chemické složení je uvedeno v tabulce 6-1. V peci pak bylo roztaveno 20 kg surového železa do něhož bylo přidáno 0,25 kg FeSi75 , z důvodu zvýšení obsahu křemíku.

Experimentální tavby byly prováděny ve dvou etapách. V 1. etapě byly okuje přidávány do pece na povrch taveniny (tavby č.I až V). Ve 2. etapě byly okuje přidávány do modifikační pánve mezi modifikátor a očkovaadlo (tavby č. VI až XI). Okuje byly před použitím vysušeny v peci při teplotě 400°C . Hmotnost okují přidávaných do taveb je uvedena v tabulce 6-42.

Tabulka 6-42 Přehled taveb a množství okují přidávaných do taveniny

Označení tavby	Množství přidávaných okují	
	[kg]	[% vsázky]
1. etapa experimentů		
I	0,17	0,85
II	0,19	0,95
III	0,16	0,8
IV	0,18	0,9
V	0,17	0,85
2. etapa experimentů		
VI	0,09	0,45
VII	0	0
VIII	0,05	0,25
IX	0,12	0,62
X	0,07	0,35
XI	0,16	0,8

Při 1. etapě experimentů tavenina byla připravována v elektrické indukční peci VEM, ohřátá na teplotu 1500⁰C (měřeno pyrometrem), pak byla provedena modifikace a grafitizační očkování. Při 2. etapě se tavenina ohřála na teplotu 1650⁰C, tavenina se na této teplotě udržovala po dobu 20 minut. To bylo z důvodu redukce oxidů uhlíkem, a tím snížení celkového kyslíku. Pak následovalo přelití taveniny z pece do modifikační pánve. Pro modifikaci byla použita metoda SANDWICH se zakrytou pánví.

Opět byla použita modifikační pánve (s kyselou vyzdívkou ACYKUP) pro 20 kg taveniny. Na dno pánve se před nalitím kovu umístil modifikátor COMPACTMAG, očkovač FeSi75 a na to vrstva litinových třísek. Chemické složení použitého modifikátoru je v tabulce 6-30. Po ukončení modifikačního procesu byla tavenina dodatečně očkována grafitizačním očkovačem SUPERSEED. Chemické složení grafitizačních očkovačů je uvedeno v tabulce 6-31 a složení vsázky pro všechny tavby je uvedeno v tabulce 6-43.

Tabulka 6- 43 Hmotnostní složení použité vsázky

Materiál	Hmotnost v peci [kg]
SORELMETAL	20
FeSi75	0,25
Hmotnost v pánvi [kg]	
FeSi75	0,156
SUPERSEED	0,08 ^{*)}
COMPACTMAG	0,33

Poznámka: ^{*)} proti experimentům v kap. 6.2 bylo použito 0,08 [kg] modifikátoru SUPERSEED

6.3.2 Odlévání zkušebních vzorků

Pro odlévání zkušebních odlitků byly vyrobeny bentonitové formy. Zkušební odlitky byly jednoduchého tvaru. Byly jim odlitky - klíny Y2 a zkušební tyče Ø 30 mm x 150 mm. Z těchto tyčí byly vyrobeny vzorky pro zkoušku tahem (Ø10 mm a délce $l_0 = 50$ mm, byly opatřeny závity na hlavách v souladu s normou ČSN 420316).

Vzorky pro stanovení chemického složení byly odebrány po natavení vsázky a rozpuštění přidaných okují (tj. těsně před přelitím taveniny do modifikační pánve) a po modifikaci a grafitizačním očkování. Současně s odebráním vzorků byla změřena aktivita kyslíku. Pro výpočet aktivity kyslíku byly použity rovnice ČSAV (5.5) a rovnice Electro-Nite (5.2). Pak následovalo odlití zkušebních vzorků. Chemického složení použitých materiálů bylo zjišťováno kvantometrem ve slévárně FEREX-ŽSO s.r.o. v Liberci.

V průběhu všech těchto experimentů byly po modifikaci odebrány vzorky pro hodnocení mikrostruktury. Pro tyto účely byly odlévány zkušební tyče Ø30x150 mm ze kterých byly připraveny vzorky pro metalografické pozorování (vzorky byly odřezány rámovou strojní pilou ve vzdálenosti cca 40 mm od čela tyčky). Pro metalografické pozorování byly vzorky připraveny běžným metalografickým způsobem (broušeny, leštěny a leptány). K leptání byl použit Nital-3%. Hodnocení mikrostruktury bylo prováděno na metalografickém mikroskopu NEOPHOT 21 (výrobce Carl Zeiss Jena). Mikrostruktura sledované litiny byla vyhodnocena podle ČSN 420461.

Pro hodnocení mechanických vlastností, resp. pevnosti v tahu vzorků litinových odlitků byl použit univerzální trhací stroj FPZ 100.

6.3.3 Přehled získaných výsledků

Získané výsledky byly tabelovány. V tabulce 6-44 je uvedeno chemické složení taveniny po natavení vsázky. Po modifikaci a grafitizačním očkovaní je chemické složení uvedeno v tabulce 6-45. Hodnoty naměřeného elektromotorického napětí a teploty v tavenině jsou uvedeny spolu s vypočítanými hodnotami aktivity kyslíku před modifikací v tabulce 6-46. Protože se okuje přidávaly v 2. etapě experimentů až do modifikační pánve, proto nebyla měřena aktivita kyslíku před modifikací u vzorků taveb VI, VIII, IX, X a XI.

V tabulce 6-47 jsou uvedeny naměřené hodnoty teploty v tavenině po modifikaci a grafitizačním očkovaní, odpovídající hodnoty EMN a zde jsou uvedeny i vypočítané hodnoty aktivity kyslíku. Hodnoty aktivity kyslíku byly přepočteny podle rovnice (6.1) na srovnávací teplotu 1400°C po modifikaci a pro teplotu 1550°C před modifikací. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6-48.

Hodnoty mechanických vlastností, které byly získány s použitím zkušebních tyčí vyrobených z odlitých Y2 bloků, jsou uvedeny v tabulce 6-49. Hodnocení mikrostruktury materiálu jednotlivých taveb je uvedeno v tabulce 6-50. Zjištěné mikrostruktury jsou uvedeny na obr. 6-32 až 6-42.

Tabulka 6-44 Chemické složení po natavení vsázky

Číslo tavyby	Chemické složení [%]							
	C	Si	S	P	Mn	Al	Mg	Cr
1. etapa experimentů								
I	3,896	0,833	0,009	0,021	0,028	0,005	0	0,042
II	3,940	0,732	0,008	0,020	0,025	0,003	0	0,035
III	3,980	0,717	0,008	0,020	0,025	0,004	0	0,036
VI	4,096	0,738	0,008	0,020	0,025	0,004	0	0,038
V	4,108	0,704	0,008	0,019	0,026	0,004	0	0,037
2. etapa experimentů								
VI	-	-	-	-	-	-	-	-
VII	4,135	0,975	0,009	0,027	0,031	0,003	0	0,044
VIII	4,222	0,945	0,008	0,025	0,030	0,003	0	0,046
IX	4,170	0,935	0,008	0,025	0,028	0,003	0	0,044
X	-	-	-	-	-	-	-	-
XI	4,068	0,970	0,009	0,027	0,029	0,004	0	0,038

Poznámka: U taveb č. VI a č. XI z technických důvodů nebylo změřeno chemické složení

Na obr.6-43 je grafická závislost aktivity kyslíku na množství přidávaných okujů do pece před modifikací. Na obr.6-44 je zobrazena závislost aktivity kyslíku po modifikaci na množství přidávaných okujů do pece. Na obr.6-45 je grafická závislost aktivity kyslíku po modifikaci taveniny na množství okujů přidávaných do pánve. Na obr. 6-46 a 6-47 je grafická závislosti mechanických vlastností na aktivitě kyslíku po modifikaci taveniny, okuje přidávané do pece a do modifikační pánve pánve.

Tabulka 6-45 Chemické složení taveniny po modifikaci

Číslo tavby	Chemické složení [%]							
	C	Si	S	P	Mn	Al	Mg	Cr
1. etapa experimentů								
I	3,831	2,199	0,008	0,021	0,042	0,012	0,022	0,048
II	3,831	2,386	0,006	0,020	0,039	0,012	0,023	0,037
III	3,924	2,390	0,006	0,021	0,043	0,016	0,039	0,038
IV	3,980	2,285	0,005	0,021	0,044	0,016	0,044	0,038
V	4,054	2,384	0,007	0,020	0,042	0,017	0,047	0,038
2. etapa experimentů								
VI	4,198	2,473	0,012	0,028	0,046	0,016	0,039	0,041
VII	4,075	2,600	0,009	0,026	0,045	0,015	0,043	0,043
VIII	4,294	2,371	0,011	0,025	0,040	0,014	0,044	0,049
IX	4,228	2,397	0,011	0,025	0,041	0,015	0,043	0,047
X	3,938	2,645	0,009	0,020	0,048	0,014	0,039	0,037
XI	4,065	2,403	0,009	0,027	0,041	0,014	0,048	0,041

Tabulka 6-46 Hodnoty elektromotorického napětí, teploty a vypočítané hodnoty aktivity kyslíku před modifikací taveniny

Číslo tavby	Teplota taveniny [°C]	EMN [V]	a _o [ppm], rovnice ČSAV (5.5)	a _o [ppm], rovnice ELECTRO-NITE (5.2)
1. etapa experimentů				
I	1605	-121	6,49	8,58
II	1608	-122	6,53	8,70
III	1597	-106	7,54	9,59
IV	1476	-91	3,50	3,91
V	1521	-105	4,45	4,64
2. etapa experimentů				
VI	-	-	-	-
VII	1580	-110	6,36	7,80
VIII	-	-	-	-
IX	-	-	-	-
X	-	-	-	-
XI	-	-	-	-

Tabulka 6-47 Hodnoty elektromotorického napětí, teploty a vypočítané hodnoty aktivity po modifikaci taveniny

Číslo tavby	Teplota taveniny [°C]	EMN [V]	a_o [ppm], rovnice ČSAV (5.5)	a_o [ppm], rovnice ELECTRO-NITE (5.2)
1. etapa experimentů				
I	-	-	-	-
II	1332	-252	0,07	0,18
III	1347	-175,5	0,25	0,53
IV	1310	-228	0,07	0,21
V	1314	-258	0,05	0,14
2. etapa experimentů				
VI	1358	-212	0,17	0,35
VII	1401	-264	0,14	0,24
VIII	1356	-261	0,08	0,18
IX	1407	-246	0,20	0,31
X	1401	-227	0,24	0,39
XI	1332	-287	0,04	0,12

Poznámka: z technických důvodů nebyla měřena aktivita kyslíku u tavby č. I

Tabulka 6-48 Hodnota a_{01400} je aktivita přepočtená na srovnávací teplotu 1400°C po modifikaci, a_{01550} je aktivita přepočtená pro teplotu 1550°C před modifikací

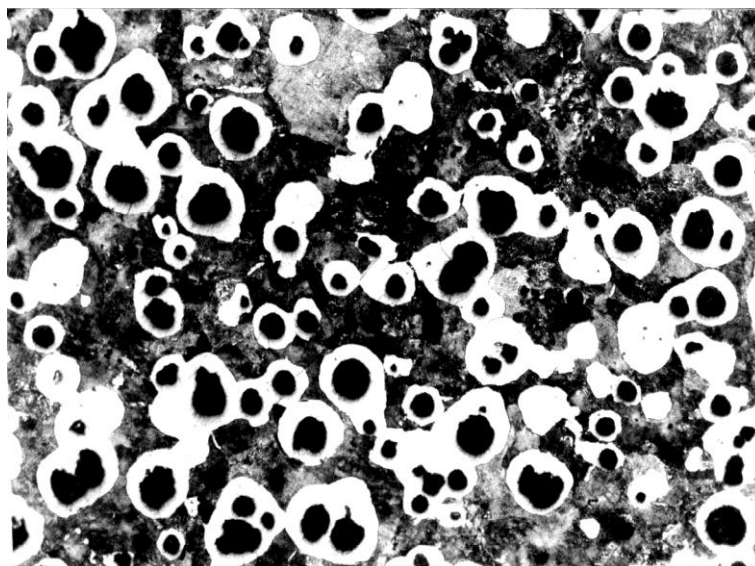
Číslo tavby	a_{01400} [ppm], dle rovnice ČSAV (5.5)	a_{01550} [ppm], dle rovnice ČSAV (5.5)
1. etapa experimentů		
I	-	-
II	0,25	3,9
III	0,40	5,9
IV	0,29	7,1
V	0,26	6,3
2. etapa experimentů		
VI	0,30	-
VII	0,14	5,6
VIII	0,22	-
IX	0,17	-
X	0,23	-
XI	0,22	-

Tabulka 6-49 Naměřené hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti A₅

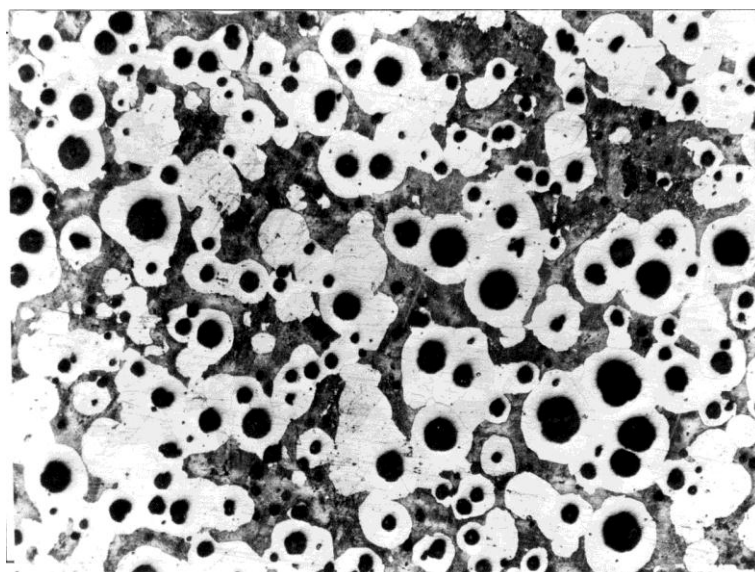
Číslo tavby	Hodnoty mechanických vlastností	
	R _m [MPa]	A ₅ [%]
1. etapa experimentů		
I	470	14
II	441	15
III	412	21
IV	396	22
V	407	22
2. etapa experimentů		
VI	421	26
VII	442	19
VIII	432	20
IX	436	21
X	448	19
XI	433	22

Tabulka 6-50 Vyhodnocení mikrostruktury vzorků po modifikaci

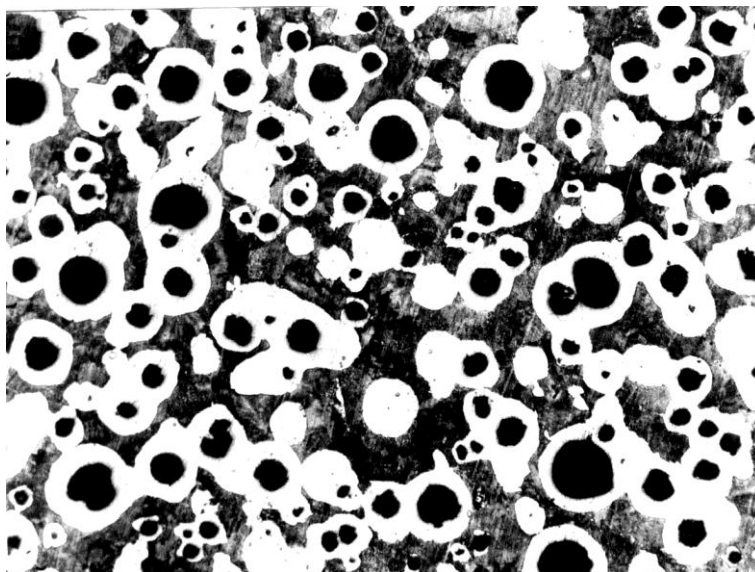
Číslo tavby	Vyhodnocení mikrostruktury vzorků dle ČSN 420461	Počet kuliček grafitu [mm ²]
1. etapa experimentů		
I	VI6-P70	100
II	VI6-P45	150
III	VI6-P45	100
IV	VI6-P45	100
V	VI6-P45	150
2. etapa experimentů		
VI	VI6-P45	100
VII	VI6-P70-C10-Cv 6000	50
VIII	VI6-P45	100
IX	VI6-P45	150
X	VI6-P45	100
XII	VI6-P45	150



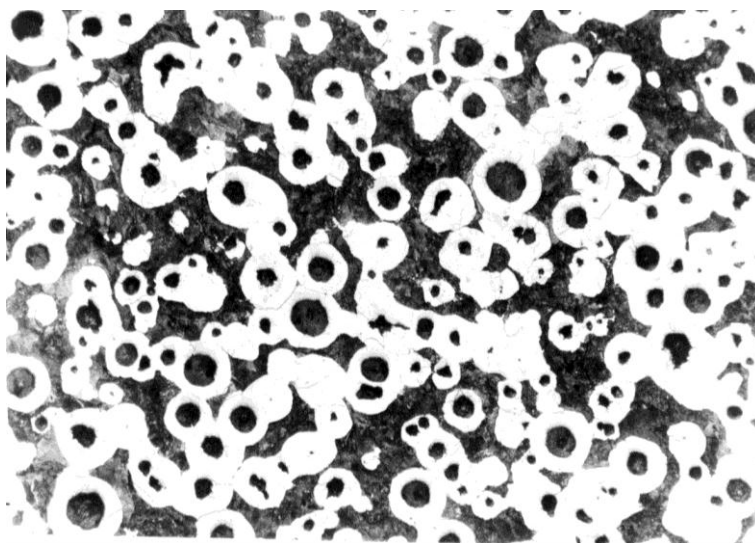
Obr. 6-32 Mikrostruktura vzorku č. I po modifikaci: a_O nebyla měřena, leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,85 hmot.% okují přidáno do vsázky



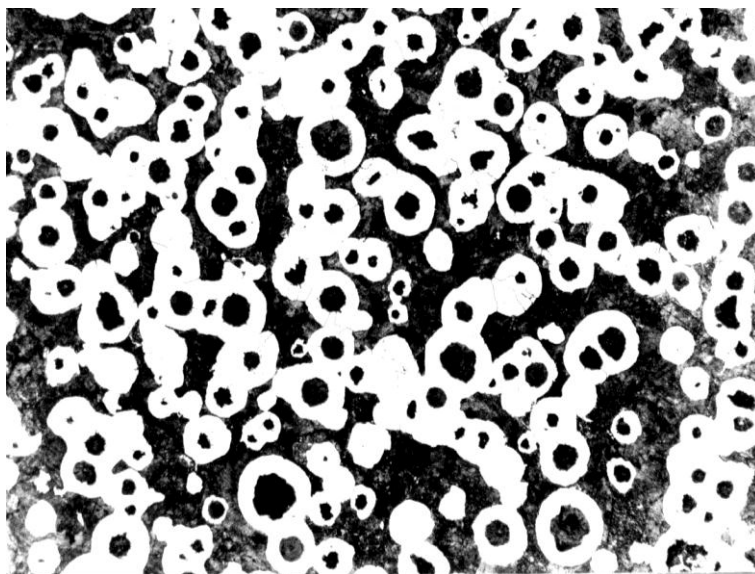
Obr. 6-33 Mikrostruktura vzorku č. II po modifikaci: $a_{O1400} = 0,25$ [ppm] leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,95 hmot.% okují přidáno do vsázky



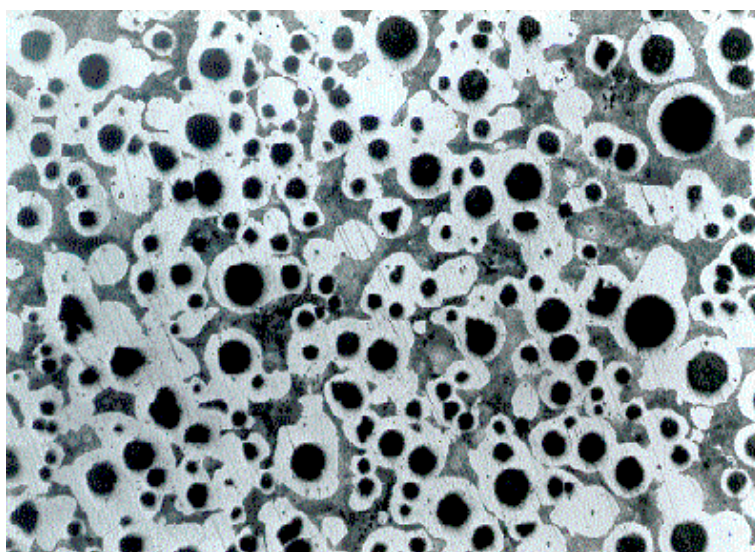
Obr. 6-34 Mikrostruktura vzorku č. III po modifikaci: $a_{O1400} = 0,4$ [ppm], leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,80 hmot.% okují přidáno do vsázky



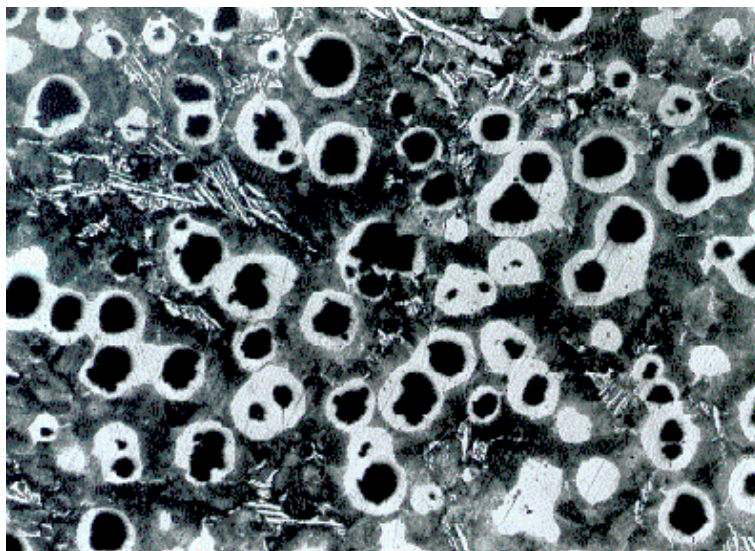
Obr. 6 –35 Mikrostruktura vzorku č. IV po modifikaci: $a_{O1400} = 0,29$ [ppm], leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,90 hmot.% okují přidáno do vsázky



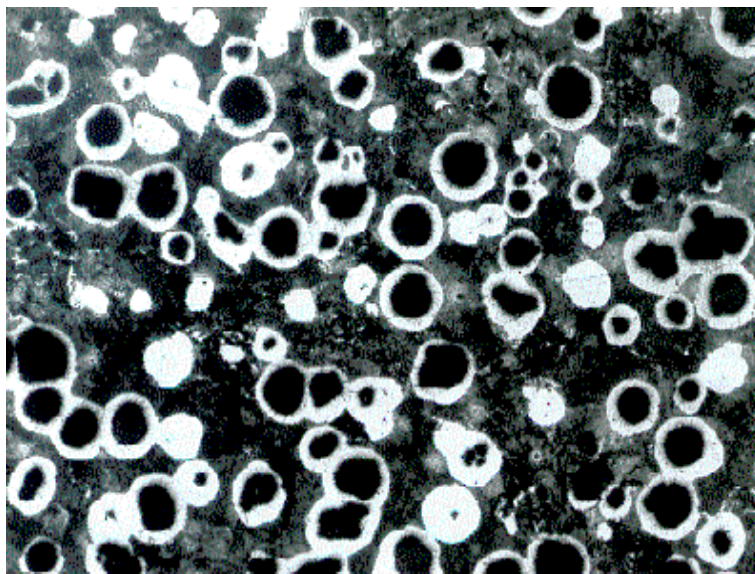
Obr. 6-36 Mikrostruktura vzorku č. V po modifikaci: $a_{O1400} = 0,26$ [ppm], leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,85 hmot.% okují přidáno do vsázky



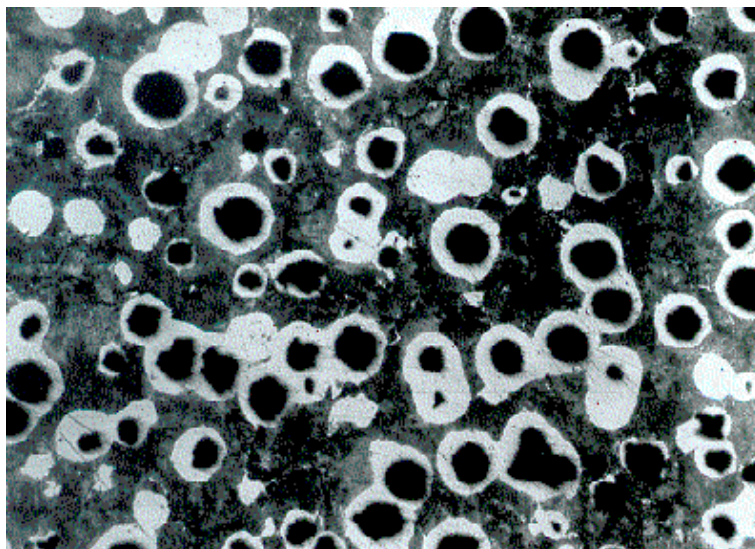
Obr. 6 – 37 Mikrostruktura vzorku č. VI po modifikaci: $a_{O1400} = 0,30$ [ppm], leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,45 hmot.% okují přidáno do pánve



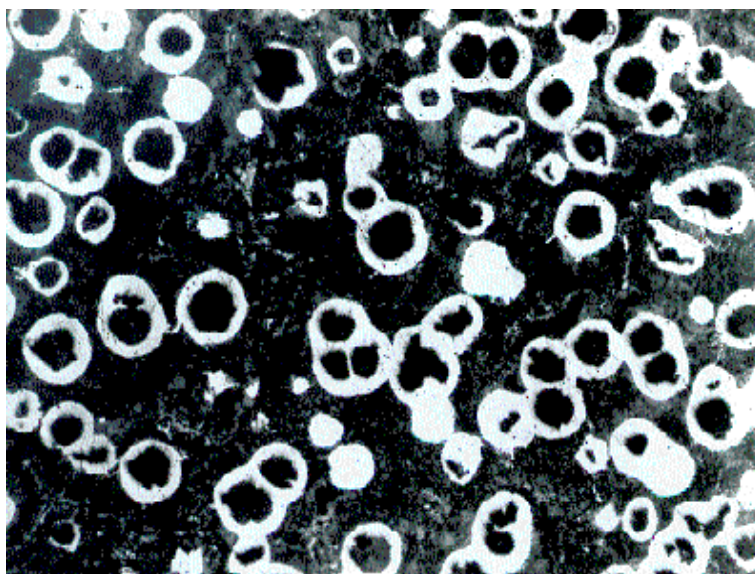
Obr. 6 – 38 Mikrostruktura vzorku č. VII po modifikaci: $a_{O1400} = 0,14$ [ppm], leptáno – Nital 3%, zvětšení 100x, okuje nebyly přidány



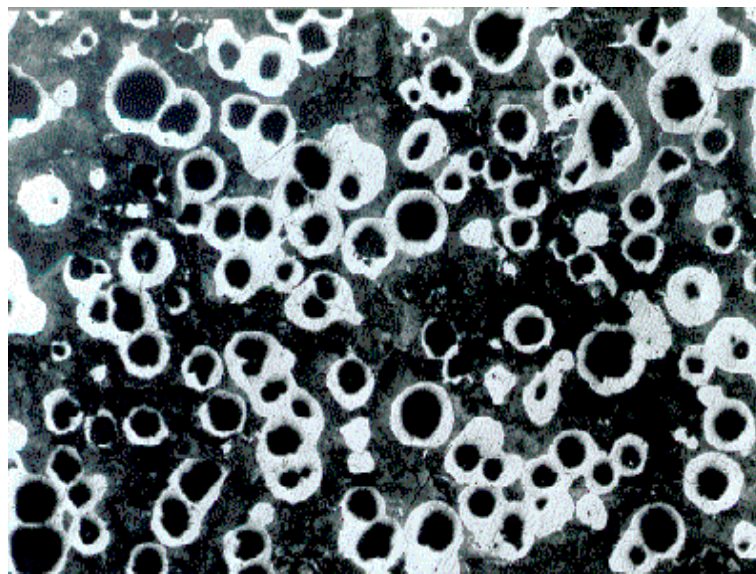
Obr. 6 – 39 Mikrostruktura vzorku č. VIII po modifikaci: $a_{O1400} = 0,22$ [ppm], leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,25 hmot.% okují přidáno do pánve



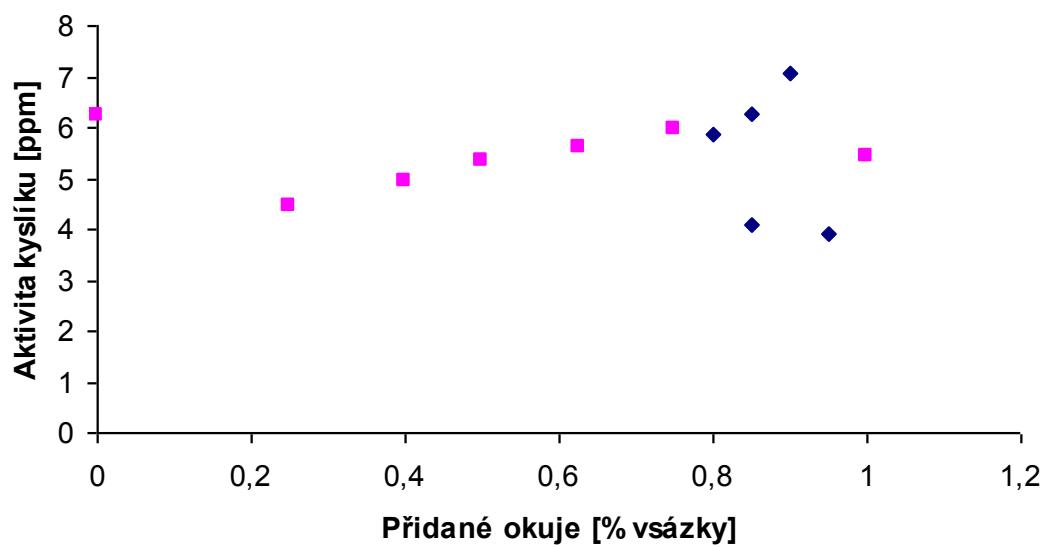
Obr. 6 - 40 Mikrostruktura vzorku č. IX po modifikaci: $a_{O1400} = 0,17$ [ppm],
leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,62 hmot.% okují přidáno do pánve



Obr. 6 - 41 Mikrostruktura vzorku č. X po modifikaci: $a_{O1400} = 0,23$ [ppm],
leptáno – Nital 3 %, zvětšení 100x, 0,35 hmot.% okují přidáno do pánve

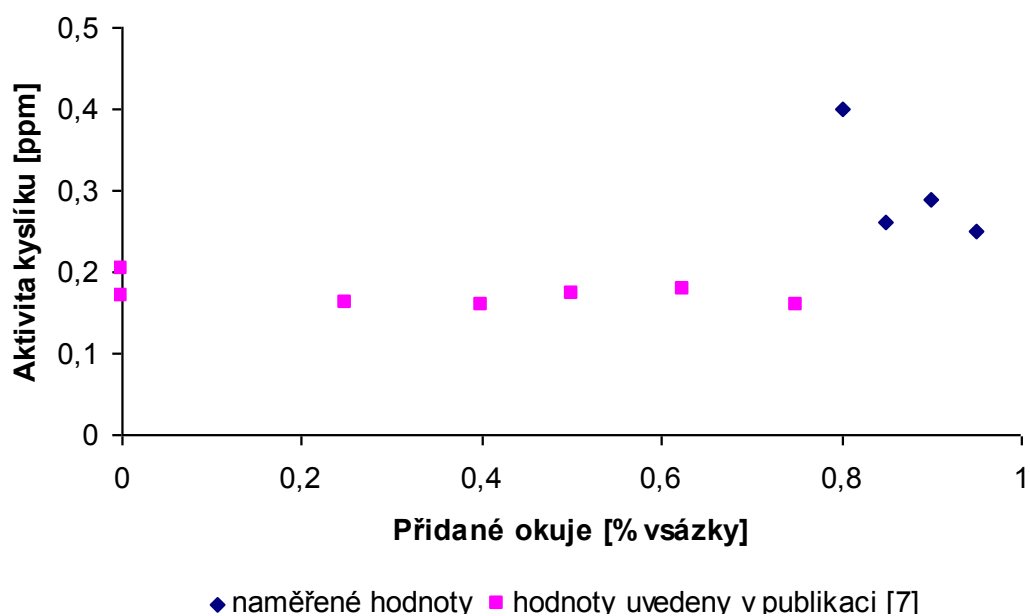


Obr. 6 – 42 Mikrostruktura vzorku č. XI po modifikaci: $a_{O1400} = 0,22$ [ppm], leptáno - Nital 3 %, zvětšeno 100x, 0,80 hmot.% okují přidáno do pánve

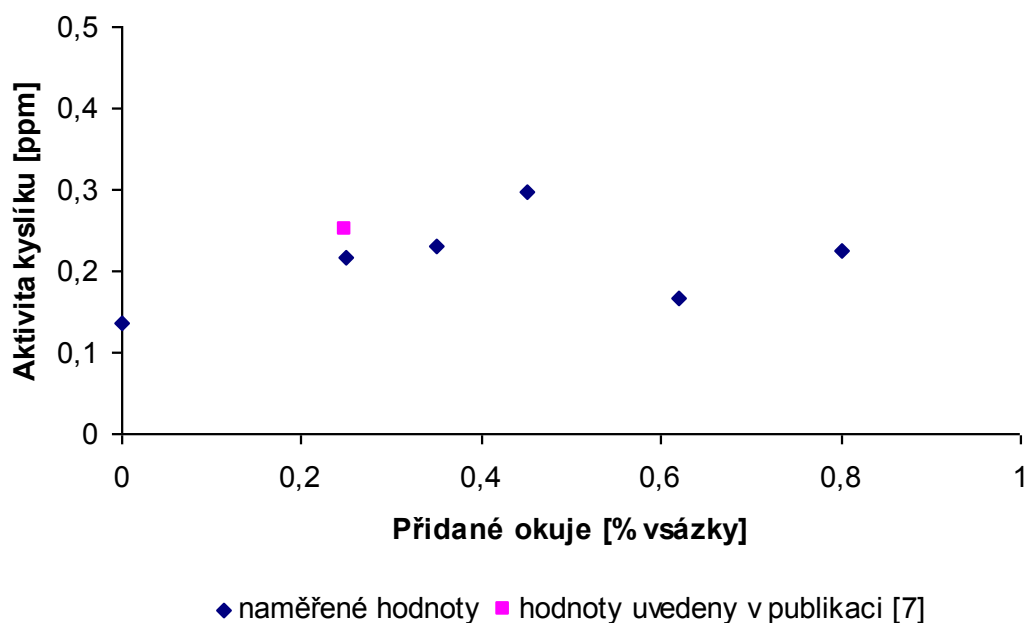


◆ naměřené hodnoty ■ hodnoty uvedeny v publikaci [7]

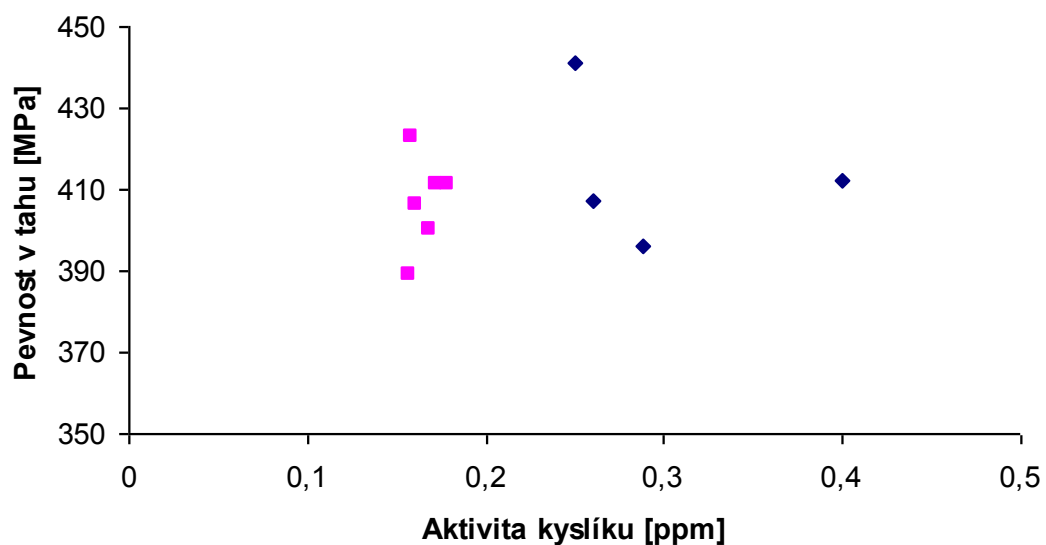
Obr. 6 - 43 Závislost aktivity kyslíku (výpočet dle rovnice 5.5) v tavenině na množství okují přidanych do pece před modifikací



Obr. 6 – 44 Závislost aktivity kyslíku v tavenině (přepočet aktivity na teplotu 1400 °C) po modifikaci na množství okují přidaných do pece

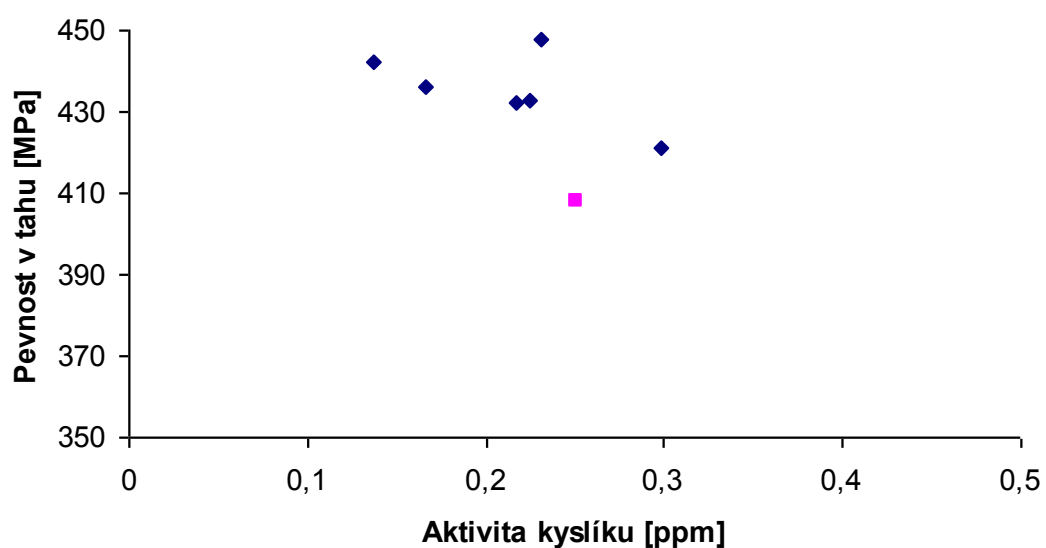


Obr. 6-45 Závislost aktivity kyslíku v tavenině (výpočet dle rovnice 5.5) po modifikaci na množství okují přidaných do pánve



◆ naměřené hodnoty ■ hodnoty uvedeny v publikaci [7]

Obr. 6 – 46 Souvislost mezi pevností v tahu a aktivitou kyslíku (přepočet aktivity na teplotu 1400 °C) po modifikaci, okuje přidávány do pece



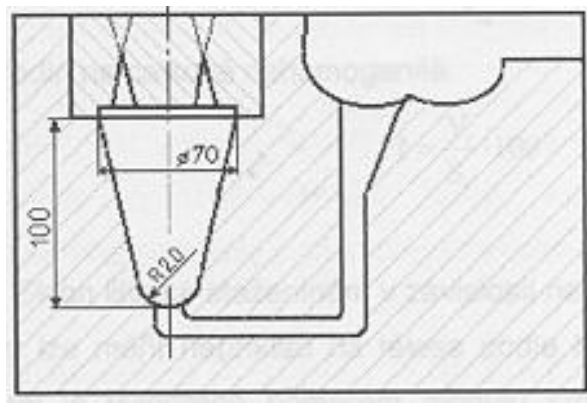
◆ naměřené hodnoty ■ hodnoty uvedeny v publikaci [7]

Obr. 6 – 47 Souvislost mezi pevností v tahu a aktivitou kyslíku (přepočet aktivity na teplotu 1400 °C) po modifikaci, okuje přidávány do pánve

6.3.4 Metodika a hodnocení sklonu litinových odlitků ke staženinám a ředinám

Součástí této části práce bylo také sledování náchylnosti výše uvedeného materiálu (grafitické litiny) na tvorbu staženin.

Zkouška sklonu litiny ke tvorbě staženin byla provedena na zkušebním tělese podle Wittmosera, popsané KONEČNÝM [45]. Schéma zkušebního tělesa je na obr. 6-48.



Obr. 6 – 48 Schéma zkušebního tělesa podle Wittmosera , podle [45]

Zkouška vyhodnocuje sklon ke tvorbě staženin bez možnosti doplňování kovu nálitkem. Metodika provedení a vyhodnocení zkoušky podle Wittmosera vykazuje tento postup:

1. Zvážení očištěného zkušebního, resp. zkoušeného tělesa, tj. zjištění jeho hmotnosti na vzduchu (m_1);
2. Objem otevřené staženiny (V_{ST}) se zjišťuje měřením objemu petroleje, který je potřeba k jejímu zaplnění;
3. Po vylití petroleje se otevřená staženina utěsní tmelem a odlitek se zváží při teplotě 20°C v destilované vodě, tím se zjistí jeho hmotnost (m_2);
4. Hustota (měrná hmotnost) litiny ρ se zjišťuje výpočtem z hmotnosti zkušebního válečku a vychází se z měření jeho hmotnosti vážením na vzduchu a ve vodě.

Z výše stanovených veličin se vypočítají hodnoty následujících veličin:

Objem zkušebního tělesa:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{VODY}} \text{ [m}^3\text{]}, \quad (6.2)$$

kde značí: m_1 – hmotnost zkoušeného tělesa na vzduchu [kg];

m_2 – hmotnost tělesa v destilované vodě [kg];

ρ_{VODY} - hustotu vody cca 1000 [kg.m⁻³].

Ideální objem tělesa:

$$V_{IDEÁLNÍ} = \frac{m_1}{\rho} \text{ [m}^3\text{]}, \quad (6.3)$$

kde značí: m_1 – hmotnost zkoušeného tělesa na vzduchu [kg];

ρ - hustotu materiálu zkušebního tělesa.

Celkový objem nehomogenit tělesa, tj. např. součet objemů ředin, staženin, bublin, atd.:

$$V_N = V - V_{IDEÁLNÍ} \text{ [m}^3\text{]}. \quad (6.4)$$

Objem ředin, popř. a bublin zkušebního tělesa:

$$V_{\check{R}} = V_N - V_{ST} \text{ [m}^3\text{]}. \quad (6.5)$$

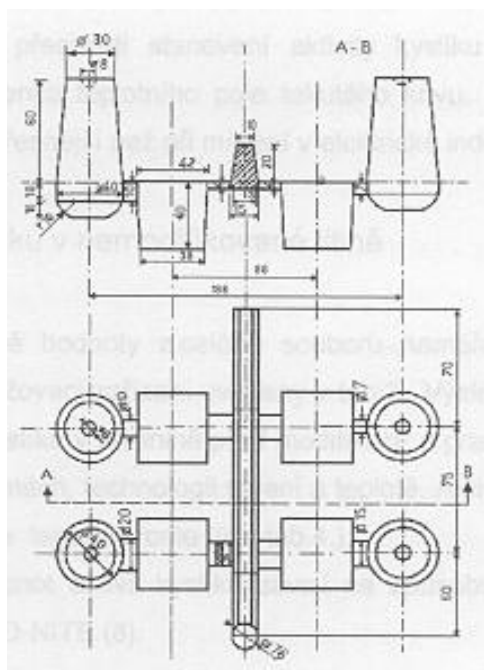
Celková poměrná nehomogenita zkušebního tělesa:

$$N = \frac{V_N}{V_{IDEÁLNÍ}} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (6.6)$$

Podíl ředin a bublin zkušebního tělesa vůči celkovému objemu nehomogenit zkušebního tělesa:

$$\check{R} = \frac{V_{\check{R}}}{V_N} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (6.7)$$

Sklon litiny ke staženinám závisí na schopnosti „napájení“ (soustava odlitek – nálitků) byl zjišťován na tělese podle Hummera, viz obr. 6-49, jak uvádí KONEČNÝ [45]. Schopnost „napájení“ odlitku nálitkem je vyjádřena poměrem modulu krčku M_{KR} ku modulu odlitku M_O . Rozdílné poměry M_{KR}/M_O udávají různě dlouhou dobu doplňování tekutého kovu z nálitku do odlitku, danou zatuhnutím kovu v krčku. Na řezu odlitku a nálitku se zjišťuje výskyt staženin a tedy i zda bylo doplňování kovu nálitkem dostatečné.



Obr. 6 - 49 Schéma zkušebního tělesa podle Hummera, jak uvádí KONEČNÝ [45]

A) Příprava vzorků pro hodnocení homogenity odlitků

Pro hodnocení vzorků sledované litiny ke tvorbě staženin byla odlita zkušební tělesa podle Wittmosera a podle Hummera. Zkušební tělesa podle Wittmosera byla odlita do formy z CT směsi. Zkušební tělesa podle Hummera byla až do tavby č. V odlévána do formy z bentonitové formovací směsi. Od tavby č. VI do formy z CT směsi. U jednotlivých forem byla změřena tvrdost a pevnost, průměrné hodnoty mechanických vlastností formy jsou uvedeny v příloze této práce, tabulka č. 1. Z bloků Y2 odlitých v průběhu experimentů byly vyrobeny etalony (válečky) pro stanovení hustoty sledované litiny. Zjištěné hodnoty hustoty jsou uvedeny v tabulce 6-51.

B) Hodnocení zkušebních vzorků podle Wittmosera a Hummera

Hodnocení zkušebních vzorků podle Wittmosera

Hustota odlévané litiny byla stanovena na základě zkušebního válečku vyrobeného z bloku Y2, dle výše uvedeného postupu. Zjištěné hodnoty spolu s hmotností a objemem zkušebního válečku jsou uvedeny v tabulce 6-51. Změřený objem a hmotnost zkušebních těles a vypočtený ideální objem těles (objem, jaký by tělesa měla při jejich skutečné hmotnosti, avšak bez ředin a staženin) je uveden v tabulce 6-52. Hodnoty nehomogenity odlitků včetně celkové poměrné nehomogenity a podílu ředin na celkové nehomogenitě odlitku je uvedeno v souhrnné tabulce 6-53. Hodnoty celkové poměrné nehomogenity odlitku byly vypočítány dle rovnice (6.6).

Na obr. 6 - 50 až 6 - 52 jsou řezy zkušebních odlitků podle Wittmosera. Na obr. 6-53 a obr. 6-54 jsou uvedeny grafické závislosti celkové poměrné nehomogenity odlitků na aktivitě kyslíku sledované litiny.

Tabulka 6-51 Hustota sledované litiny zjištěná na základě hodnot zkušebního válečku

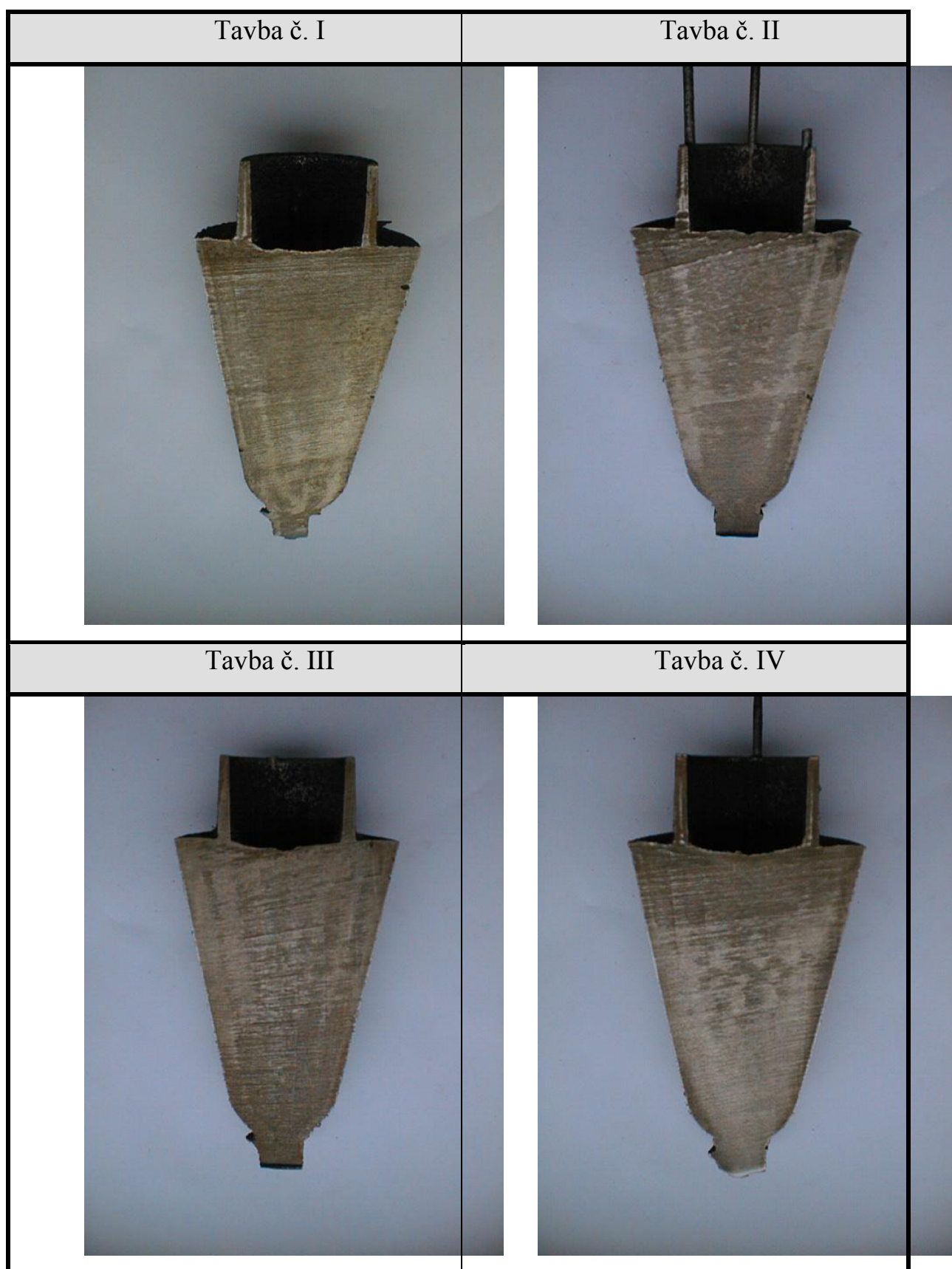
Číslo tavby	Hmotnost válečku [kg]	Hmotnost válečku ve vodě [kg]	Objem válečku [m ³]	Hustota litiny [kg.m ⁻³]
1. etapa experimentů				
I	0,0444	0,0381	0,0000063	7047
II	0,0443	0,0380	0,0000063	7032
III	0,0445	0,0382	0,0000063	7063
IV	0,0451	0,0387	0,0000064	7047
V	0,0444	0,0381	0,0000063	7047
2. etapa experimentů				
VI	0,0445	0,0382	0,0000063	7063
VII	0,0452	0,0388	0,0000064	7062
VIII	0,0444	0,0381	0,0000063	7032
IX	0,0450	0,0384	0,0000064	7031
X	0,0444	0,0381	0,0000063	7048
IX	0,0453	0,0389	0,0000064	7078
Hodnota výběrového (aritmetického) průměru hustoty litiny:				7046
Směrodatná odchylka hustoty litiny:				14,47

Tabulka 6- 52 Naměřené hodnoty hmotnosti a objemu zkušebních těles odlitků tvaru podle Wittmosera

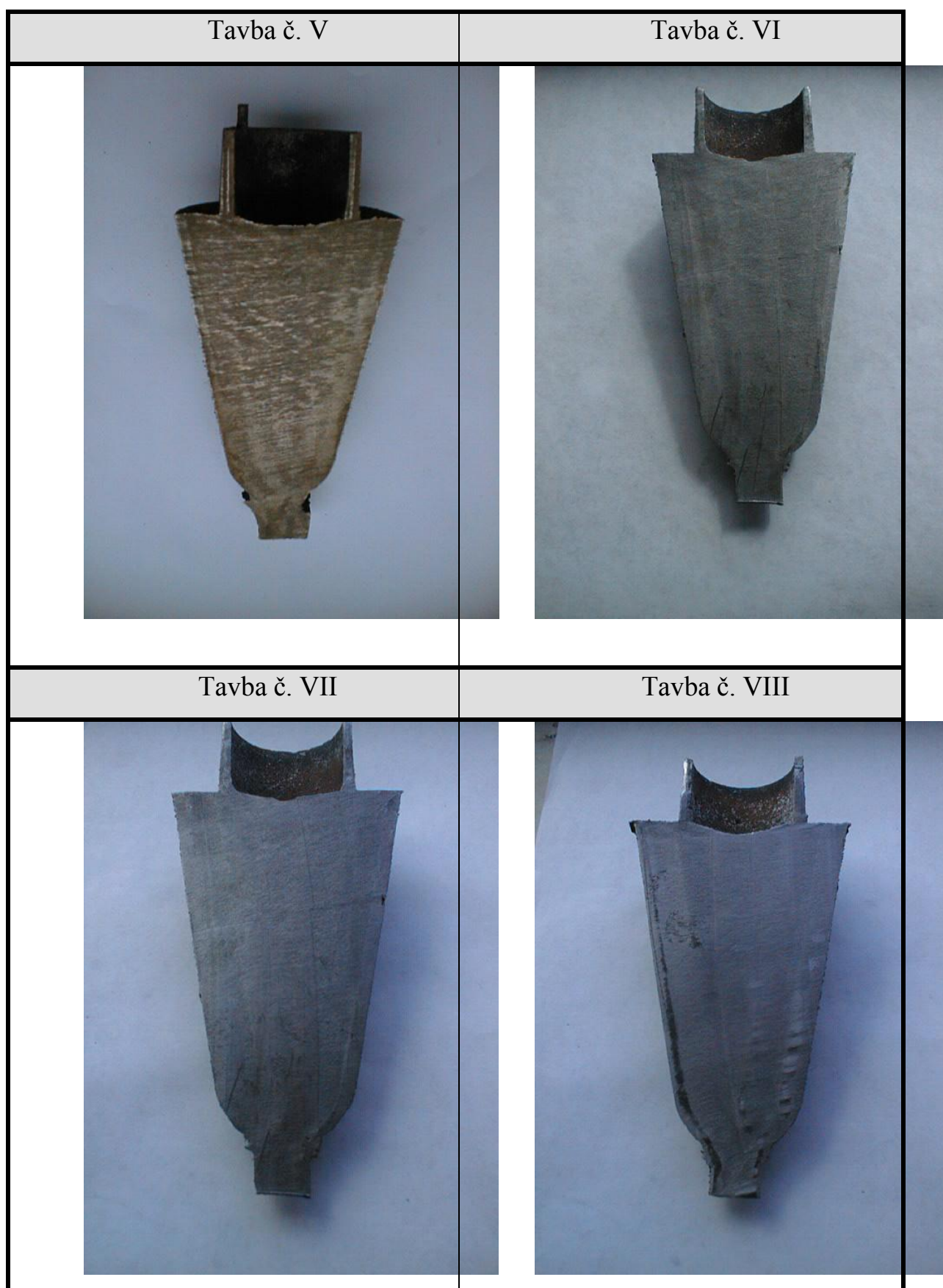
Číslo tavby	Hmotnost tělesa na vzduchu (m_1) [kg]	Hmotnost tělesa ve vodě (m_2) [kg]	Objem tělesa (V) [m^3]	Ideální objem tělesa ($V_{IDEÁLNÍ}$) [m^3]
1. etapa experimentů				
I	0,00162	0,00139	$2,329 \cdot 10^{-7}$	$2,290 \cdot 10^{-7}$
II	0,00162	0,00140	$2,304 \cdot 10^{-7}$	$2,300 \cdot 10^{-7}$
III	0,00164	0,00141	$2,323 \cdot 10^{-7}$	$2,320 \cdot 10^{-7}$
IV	0,00163	0,00138	$2,311 \cdot 10^{-7}$	$2,310 \cdot 10^{-7}$
V	0,00162	0,00140	$2,309 \cdot 10^{-7}$	$2,300 \cdot 10^{-7}$
2. etapa experimentů				
VI	0,00160	0,00138	$2,274 \cdot 10^{-7}$	$2,270 \cdot 10^{-7}$
VII	0,00159	0,00137	$2,275 \cdot 10^{-7}$	$2,250 \cdot 10^{-7}$
VIII	0,00160	0,00137	$2,286 \cdot 10^{-7}$	$2,270 \cdot 10^{-7}$
IX	0,00162	0,00139	$2,327 \cdot 10^{-7}$	$2,300 \cdot 10^{-7}$
X	0,00161	0,00137	$2,304 \cdot 10^{-7}$	$2,280 \cdot 10^{-7}$
IX	0,00162	0,00139	$2,316 \cdot 10^{-7}$	$2,290 \cdot 10^{-7}$

Tabulka 6- 53 Hodnoty nehomogenity zkušebních odlitků podle Wittmosera

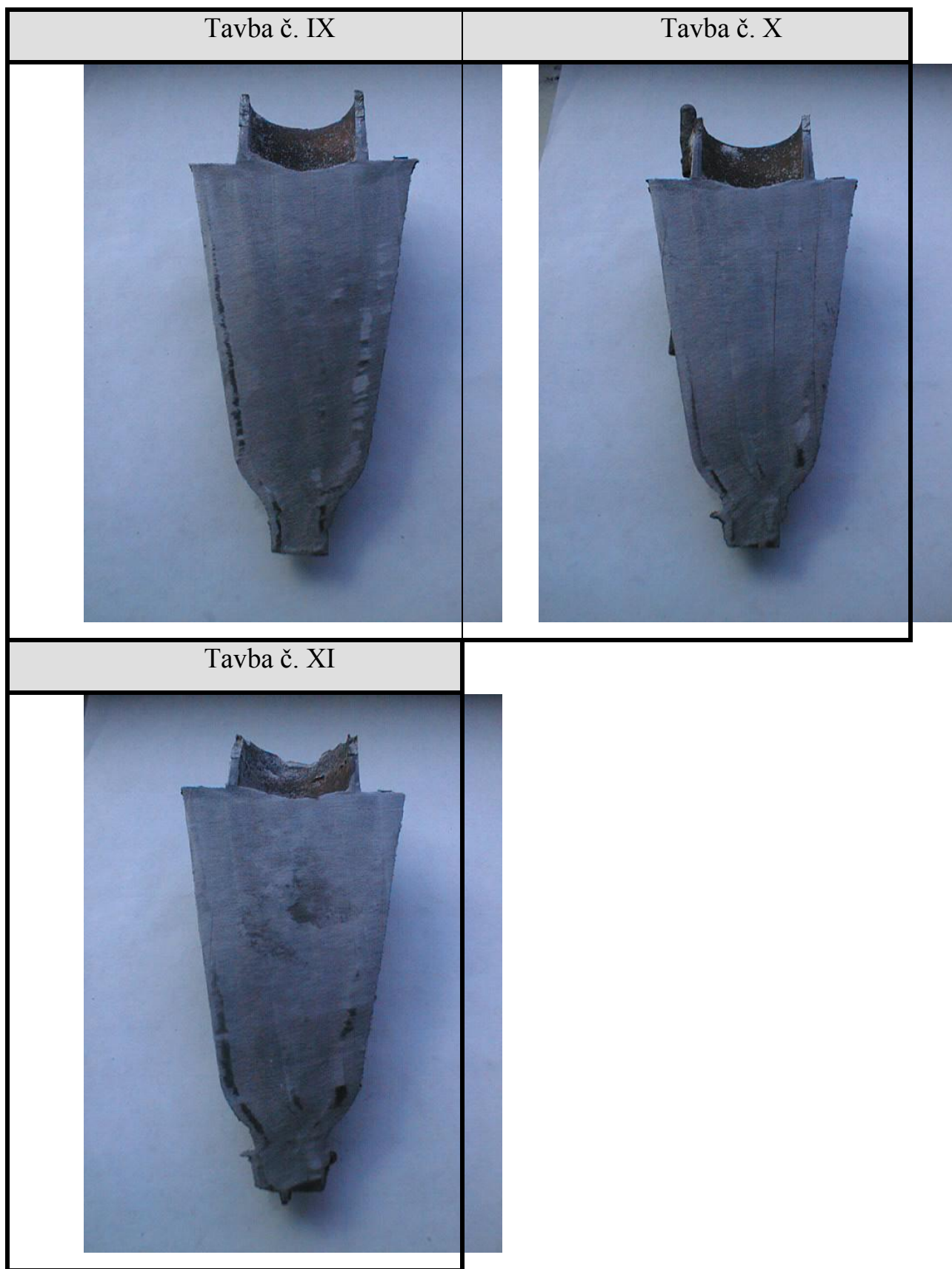
Číslo tavby	Objem staženin (V_{ST}) [m^3]	Celkový objem nehomogenit v odlitku (V_N) [m^3]	Objem ředin a bublin v odlitku (V_R) [m^3]	Celková poměrná nehomogenita N [%]	Podíl ředin na celkové nehomogenitě odlitku (Ř) [%]
1. etapa experimentů					
I	0	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	1,69	100
II	0	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	0,17	100
III	0	$0,3 \cdot 10^{-9}$	$0,3 \cdot 10^{-9}$	0,13	100
IV	0	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	0,48	100
V	0	$0,9 \cdot 10^{-9}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	0,38	100
2. etapa experimentů					
VI	0	$0,4 \cdot 10^{-9}$	0,4v	0,17	100
VII	0	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	1,15	100
VIII	0	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	0,70	100
IX	0	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	1,17	100
X	0	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	1,05	100
IX	0	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	1,13	100



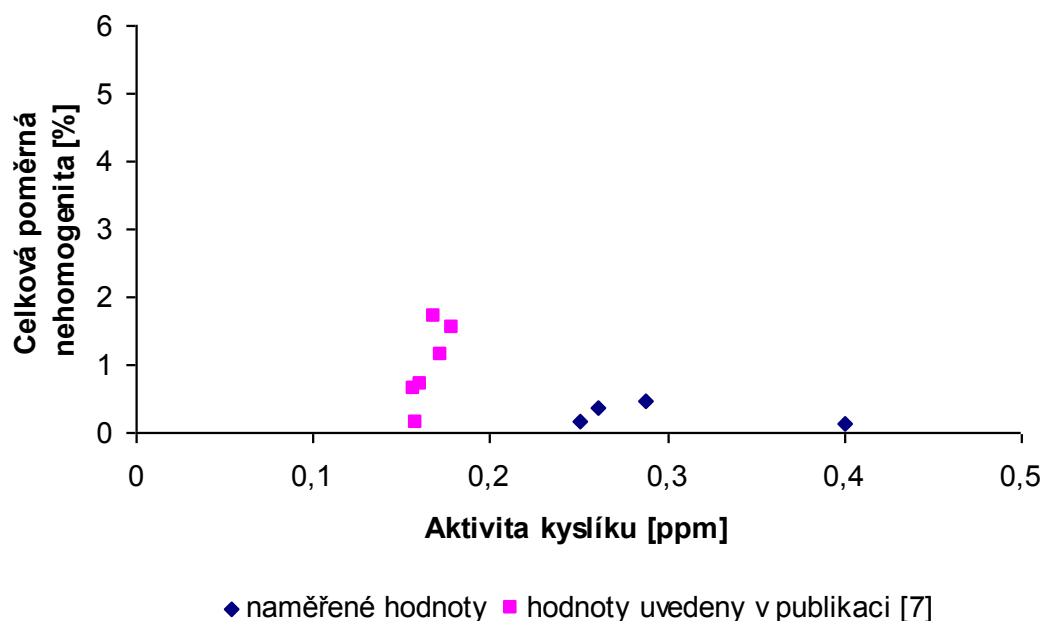
Obr. 6 -50 Řezy zkušebních těles podle Wittmosera (tavby č.I až IV)



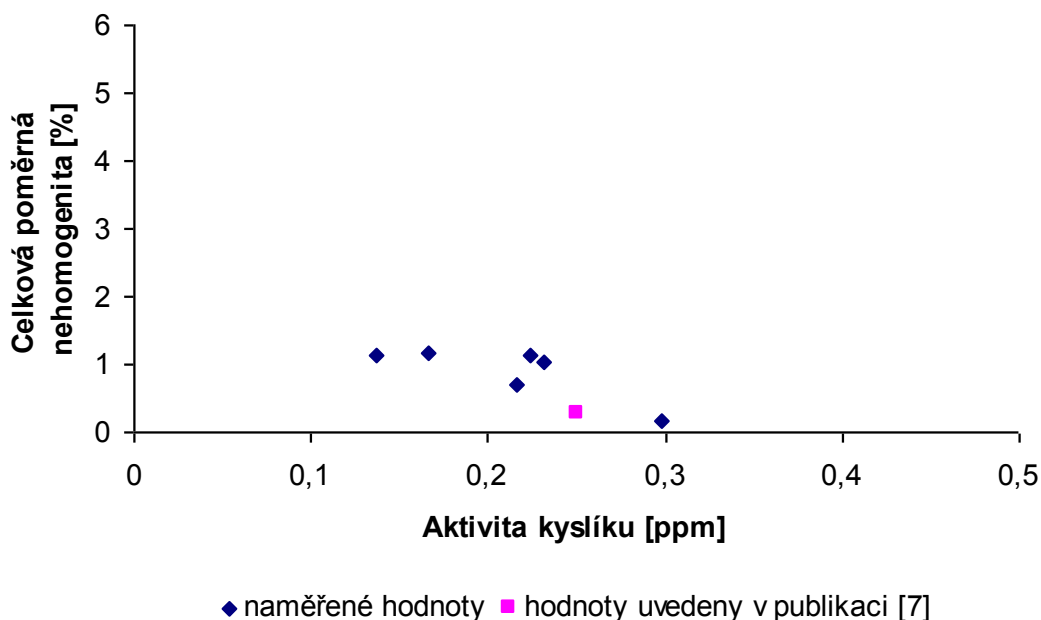
Obr. 6 - 51 Řezy zkušebních těles podle Wittmosera (tavby č.V až č.VIII)



Obr. 6-52 Řezy zkušebních těles podle Wittmosera (tavby č.IX až č.XI)



Obr. 6- 53 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních vzorků podle Wittmosera na aktivitě kyslíku (přepočteno pro teplotu 1400 °C) po modifikaci (okruje přidávány do pece)



Obr. 6 – 54 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních vzorků podle Wittmosera na aktivitě kyslíku (přepočteno pro teplotu 1400 °C) po modifikaci (okruje přidávány do pánve)

Hodnocení zkušebních vzorků podle Hummera

Hustota litiny byla určena na základě výše uvedeného zkušebního válečku vyrobeného z bloku Y2, je uvedena v tabulce 6 - 54 spolu s hmotností a objemem zkušebního válečku.

Před hodnocením zkušebních vzorků (odlitků) podle Hummera byl od vzorku odříznut nálietek a vlastní hodnocení bylo prováděno pouze pro odlitek. Změřený objem a hmotnost zkušebních těles (odlitků) a vypočtený jejich ideální objem (objem, jaký by tělesa měla při jejich skutečné hmotnosti, avšak bez ředin a staženin) spolu s vyhodnocením celkové poměrné nehomogenity odlitků (okuje dávané do pece) jsou též uvedeny v souhrnné tabulce 6 – 54. V tabulce 6 - 55 jsou hodnoty nehomogenity odlitků (okuje přidávané do pánve).

Tabulka 6 – 54 Hodnoty nehomogenity zkušebního odlitků podle Hummera, vyrobených na základě jednotlivých taveb (okuje přidané do pece)

Číslo tavyby	M_{KR}/M_O [1]	Hmotnost odlitku na vzduchu (m_1) [kg]	Hmotnost odlitku ve vodě (m_2) [kg]	Objem odlitku V [cm ³]	Ideální objem odlitku ($V_{IDEÁLNÍ}$) [cm ³]	Celkový objem nehomogenity (V_N) [cm ³]	Celková poměrná nehomog. odlitků N [%]
I	0,2	0,471	0,405	66	66,83	-0,83	1,24
	0,4	0,478	0,410	68	67,83	0,17	0,25
	0,6	0,484	0,416	68	68,69	-0,69	1,00
	0,8	0,484	0,416	68	68,69	-0,69	1,00
II	0,2	0,459	0,394	65	65,14	-0,14	0,21
	0,4	0,461	0,396	65	65,42	-0,42	0,64
	0,6	0,474	0,407	67	67,27	-0,27	0,40
	0,8	0,475	0,408	67	67,41	-0,41	0,60
III	0,2	0,457	0,392	65	64,85	0,15	0,23
	0,4	0,465	0,399	66	65,99	0,01	0,1
	0,6	0,464	0,398	66	65,85	0,15	0,22
	0,8	0,467	0,401	66	66,27	-0,27	0,40
IV	0,2	0,454	0,390	64	64,43	-0,43	0,66
	0,4	0,456	0,392	64	64,71	-0,71	1,09
	0,6	0,449	0,386	63	63,72	-0,72	1,12
	0,8	0,462	0,397	65	65,57	-0,57	0,86
V	0,2	0,455	0,391	64	64,57	-0,57	0,88
	0,4	0,457	0,392	65	64,85	0,15	0,23
	0,6	0,469	0,403	66	66,56	-0,56	0,84
	0,8	0,471	0,405	66	66,84	-0,84	1,25









Poznámka: Schopnost „napájení“ odlitku náliťkem je vyjádřena poměrem modulu krčku M_{KR} ku modulu litého kusu M_O . Rozdílné poměry M_{KR}/M_O udávají různě dlouhou dobu doplňování tekutého kovu z náliťku do odlitku, danou zatuhnutím kovu v krčku.

Tabulka 6 - 55 Hodnoty nehomogenity zkušebních litinových odlitků podle Hummera (okuje přidávané do pánve)







Číslo tavby	M_{KR}/M_O	Hmotnost odlitku na vzduchu (m_1) [kg]	Hmot- nost odlitku ve vodě (m_2) [kg]	Objem odlitku V [cm ³]	Ideální objem odlitku ($V_{IDEÁLNÍ}$) [cm ³]	Celkový objem nehomogenit (V_N) [cm ³]	Celková poměrná nehomog. odlitků N [%]
VI	0,2	0,433	0,371	62	61,45	0,55	0,89
	0,4	0,439	0,376	63	62,30	0,7	1,12
	0,6	0,435	0,373	62	61,73	0,27	0,44
	0,8	0,451	0,387	64	64,00	0,00	0,00
VII	0,2	0,432	0,371	61	61,30	-0,30	0,49
	0,4	0,432	0,371	61	61,30	-0,30	0,49
	0,6	0,435	0,373	62	61,73	0,27	0,44
	0,8	0,450	0,386	64	63,86	0,14	0,22
VIII	0,2	0,453	0,389	64	64,28	-0,28	0,44
	0,4	0,465	0,399	66	65,99	0,01	0,01
	0,6	0,454	0,390	64	64,42	-0,24	0,37
	0,8	0,451	0,387	64	64,00	0,00	0,00
IX	0,2	0,431	0,370	61	61,16	-0,16	0,26
	0,4	0,440	0,378	62	62,44	-0,44	0,70
	0,6	0,440	0,378	62	62,44	-0,44	0,70
	0,8	0,444	0,381	63	63,01	0,01	0,01
X	0,2	0,432	0,371	61	61,30	-0,30	0,49
	0,4	0,438	0,376	62	62,16	-0,16	0,26
	0,6	0,437	0,375	62	62,02	-0,02	0,03
	0,8	0,445	0,382	63	63,15	-0,15	0,24
XI	0,2	0,430	0,369	61	61,02	-0,02	0,03
	0,4	0,435	0,374	61	61,73	-0,73	1,18
	0,6	0,433	0,372	61	61,45	-0,45	0,73
	0,8	0,440	0,378	62	62,44	-0,44	0,70

Řezy zkušebních odlitků s nálitky podle Hummera jsou uvedeny na obr. 6-55 až 6-60, zde jsou i hodnoty aktivity kyslíku, které byly získány přepočtem na teplotu 1400 [°C]. Dále jsou uvedeny i příslušné poměry M_{KR}/M_O (0,2; 0,4; 0,6; 0,8), při podmínkách přidávání okují do pece nebo do pánve.









Na obr. 6-61 až 6-68 jsou znázorněny grafické závislosti celkové poměrné nehomogenity litinových odlitků na aktivitě kyslíku, hodnoty aktivity kyslíku jsou též přepočítány pro teplotu 1400 [°C]. Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku po modifikaci pro $M_{KR}/M_O = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$, při podmínkách přidávání okují do pece a do pánve.

Číslo tavby	I	II
a_{01400} [ppm]	neměřeno	0,25
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm ²	150	150









Obr. 6 - 55 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. I a č.II)

Číslo tavby	III	IV
a_o [ppm]	0,40	0,29
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm ²	100	100









Obr. 6 – 56 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. III a č.IV)

Číslo tavby	V	VI
a_{01400} [ppm]	0,26	0,30
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm ²	100	100

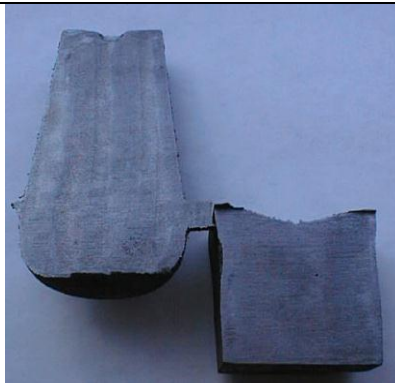
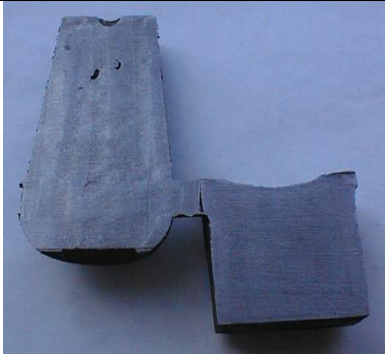
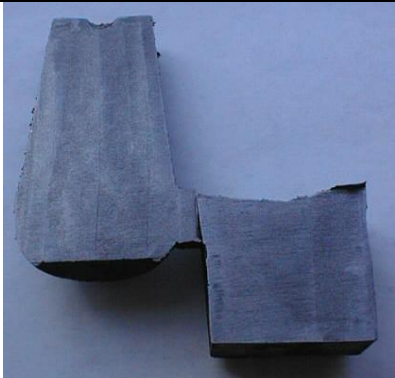

Obr. 6 – 57 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. V a VI)

Číslo tavby	VII	VIII
a_{01400} [ppm]	0,14	0,22
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm ²	50	100

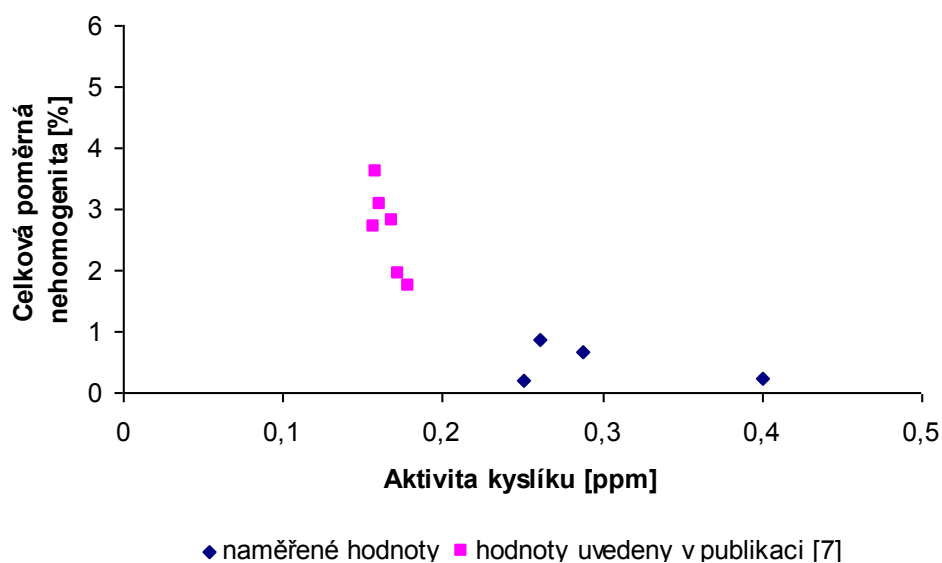
Obr. 6 - 58 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. VII a č. VIII)

Číslo tavby	IX	X
a_{01400} [ppm]	0,17	0,23
M_{KR}/M_O 0,2		
0,4		
0,6		
0,8		
Počet kuliček grafitu na mm ²	150	100

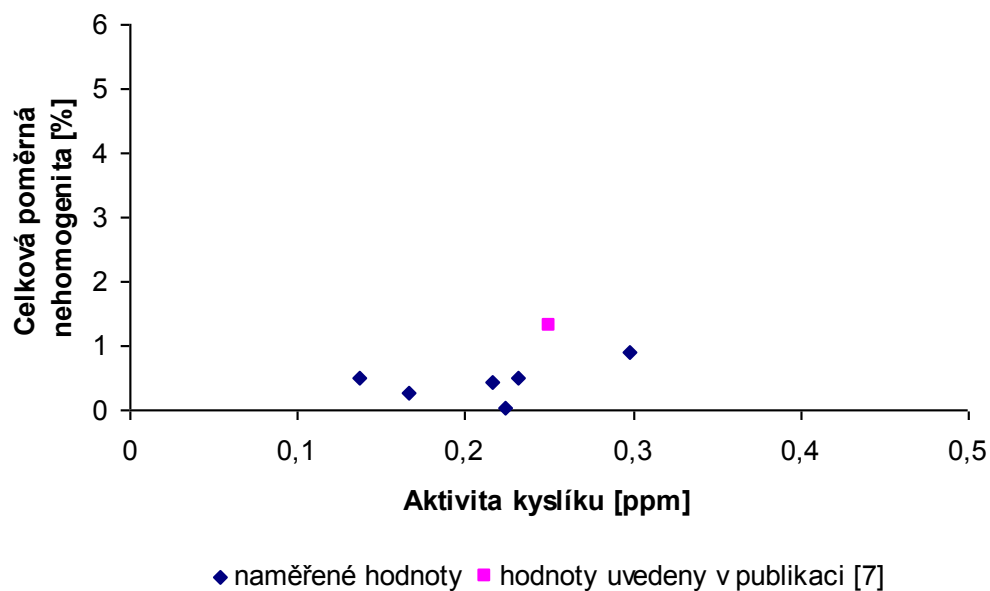
Obr. 6 – 59 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavby č. IX a č.X)

Číslo tavby	XI
a_{01400} [ppm]	0,22
M_{KR}/M_O 0,2	
0,4	
0,6	
0,8	
Počet kuliček grafitu na mm ²	150

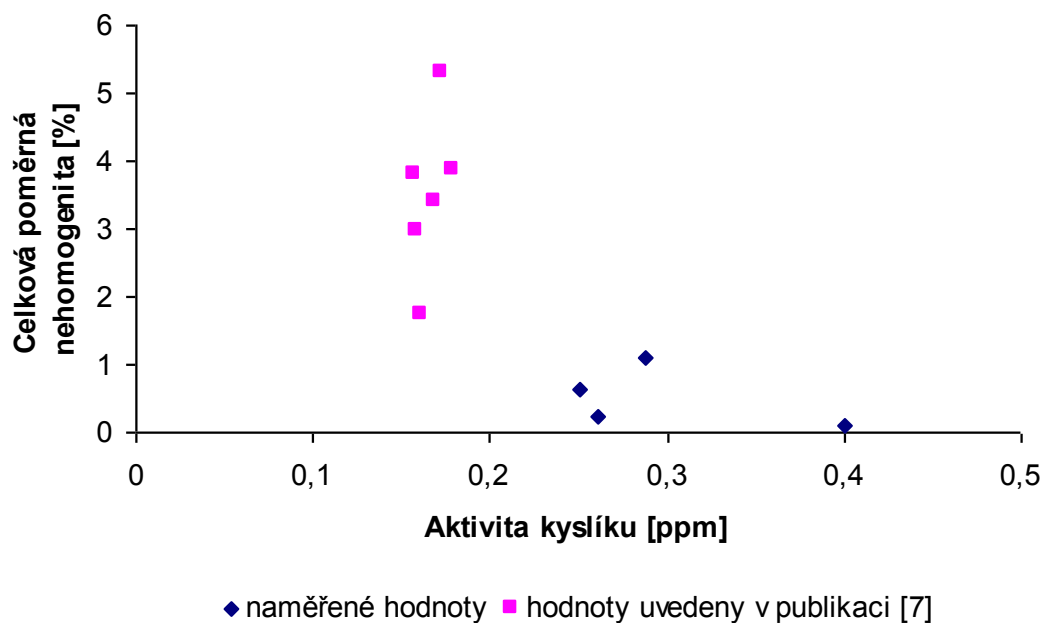
Obr. 6 - 60 Řezy zkušebními litinovými odlitky podle Hummera (tavba č. XI)



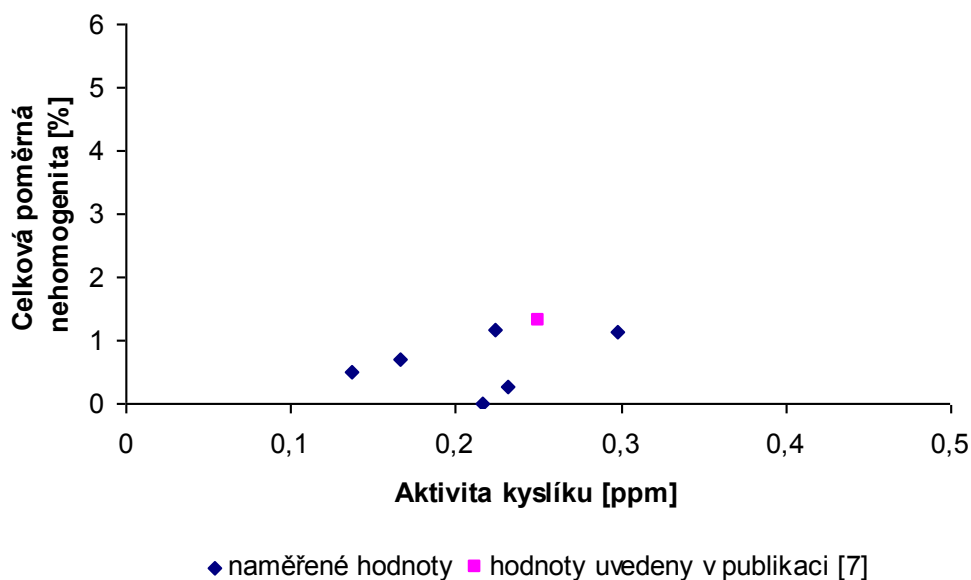
Obr.6 - 61 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C), $M_{KR}/M_O=0,2$; okuje přidávány do pece



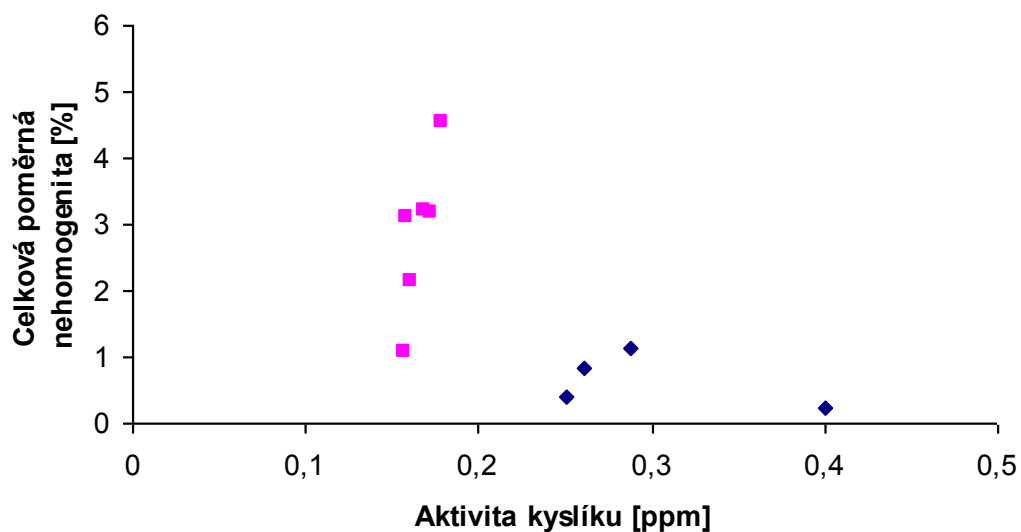
Obr.6 – 62 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C), po modifikaci, $M_{KR}/M_O=0,2$; okuje přidány do pánve



Obr. 6-63 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C); $M_{KR}/M_O=0,4$; okuje přidávány do pece

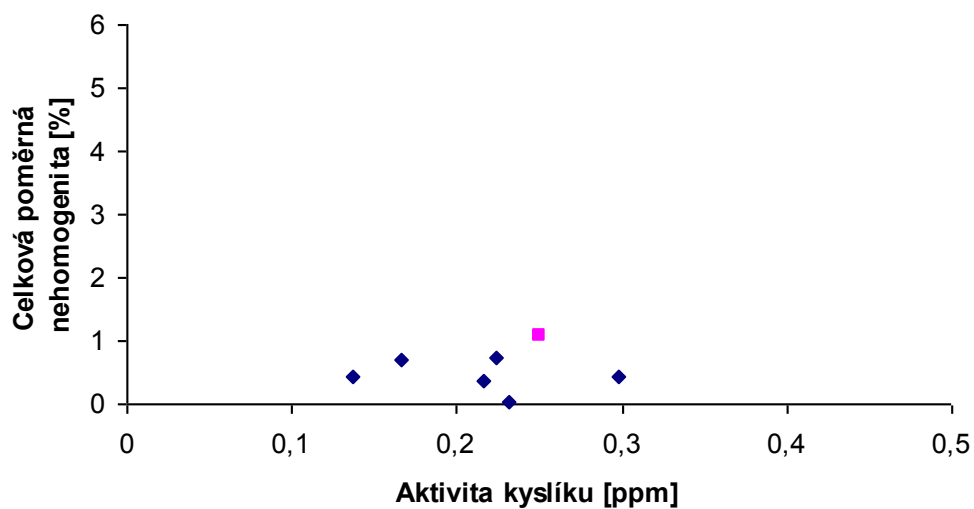


Obr.6 – 64 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C) po modifikaci, $M_{KR}/M_O=0,4$; okuje přidávány do pánve



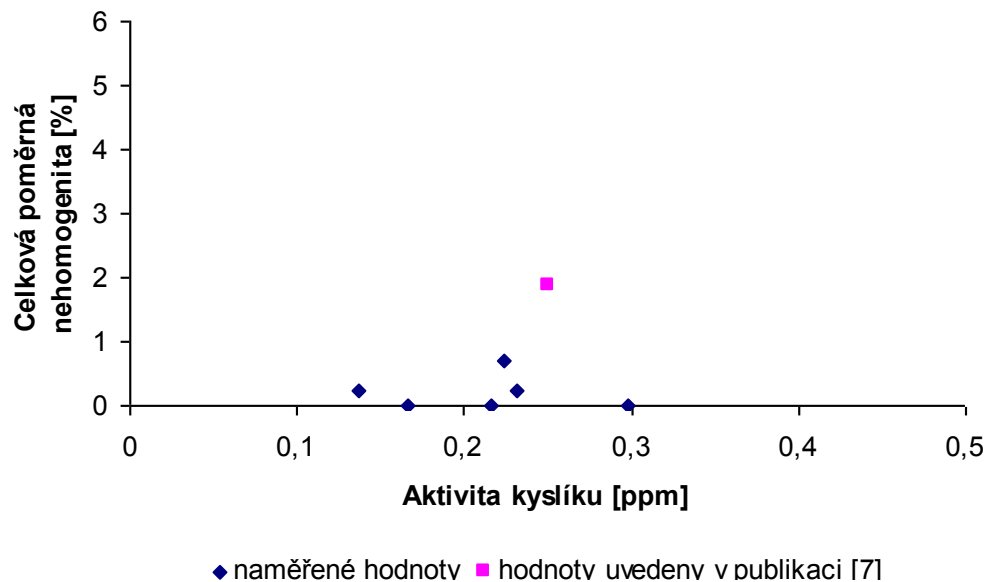
◆ naměřené hodnoty ■ hodnoty uvedeny v publikaci [7]

Obr.6 - 65 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C); $M_{KR}/M_O=0,6$; okuje přidávány do pece

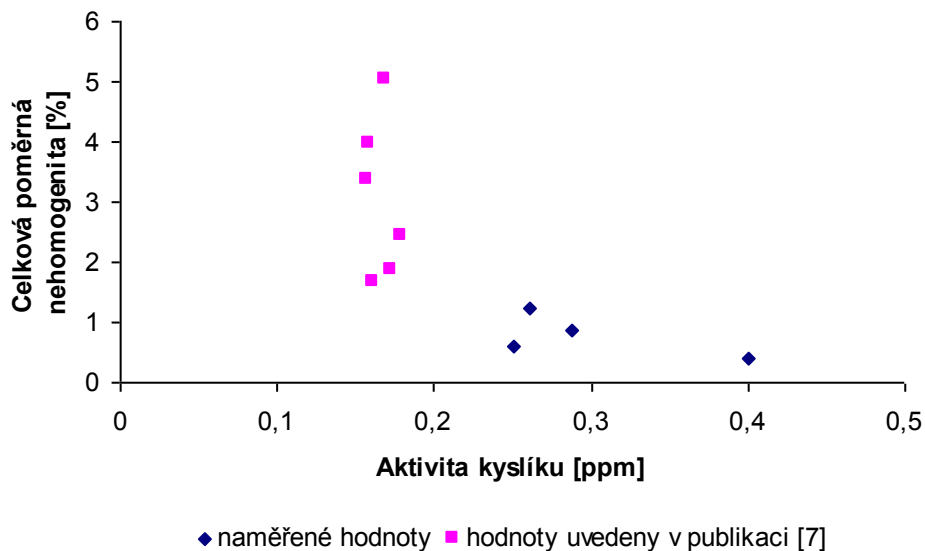


◆ naměřené hodnoty ■ hodnoty uvedeny v publikaci [7]

Obr. 6 - 66 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních litinových odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C), po modifikaci, $M_{KR}/M_O=0,6$; okuje přidány do pánve



Obr.6 –67 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C), $M_{KR}/M_O=0,8$; okuje přidávány do pece



Obr. 6 - 68 Závislost celkové poměrné nehomogenity zkušebních litinových odlitků podle Hummera na aktivitě (přepočítáno na teplotu 1400 °C) kyslíku po modifikaci, $M_{KR}/M_O=0,8$; okuje přidány do pánve

6.3.5 Vyhodnocení dílčích výsledků

Z výsledků 11 zkušebních taveb, kdy byla sledována aktivita kyslíku, chemické složení, mikrostruktura a sklon ke stahování jednotlivých taveb vyráběné litiny s kuličkovým grafitem. Při sledování chování grafitické litiny byl zvětšován obsah kyslíku v tavenině přidávkou okují v rozsahu od 0 do 0,95% hmotnosti vsázky. V 1. etapě prováděných experimentů této práce (tavba č. I až č. V) byly okuje přidávány do pece. Ve 2. etapě experimentální práce byly z důvodu omezení vazby kyslíku na uhlík přidávány okuje do modifikační pánve (tavba č. VI až č. XI).

Také z těchto naměřených výsledků aktivit bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou taveniny aktivita kyslíku roste. Hodnoty aktivit kyslíku (a_O) vykazují před modifikací hodnoty od 3,50 [ppm] při teplotě 1476 °C, přidáno do taveniny 0,18 kg okují do 7,54, [ppm] při teplotě 1608 °C, přidáno do taveniny 0,16 kg okují, vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a hodnoty od 3,91 [ppm] do hodnoty 9,57 [ppm], vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Aktivita kyslíku při teplotě taveniny 1597 °C, přidáno do taveniny 0,16 kg okují, vykazovala 9,57 [ppm] (dle rovnice 5.2). U tavby č. VII, nebyly okuje přidány do taveniny, byla zjištěna při teplotě taveniny 1580 °C aktivita kyslíku 6,35 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 7,80 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). U tavby č. I nebyla z technických důvodů vyhodnocena aktivita kyslíku, čímž nebyl ani proveden přepočet aktivity kyslíku pro teplotu 1400 [°C].

Podstatně nižší hodnoty aktivity kyslíku byly zjištěny po modifikaci taveniny u 1. etapy experimentů hodnota aktivity kyslíku (a_O) nepřekročila 0,25 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a nepřekročila hodnotu 0,53 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2), obě hodnoty byly zjištěny při teplotě taveniny 1347 °C, tavba č. III. Při teplotě 1314 °C aktivita kyslíku (a_O) činila 0,05 [ppm] - vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,14 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2), tavba č. V. Podobné hodnoty byly zjištěny i při 2. etapě experimentů. Při teplotě 1332 °C, tavba č. XI, aktivita kyslíku (a_O) vykazovala hodnotu 0,04 [ppm], vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,12 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). Při teplotě 1407 °C byla aktivita kyslíku 0,20 [ppm], vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5) a 0,31 [ppm] vypočítáno dle rovnice Electro-Nite (5.2). S ohledem na skutečnost, že aktivita kyslíku závisí na teplotě, proto byly pro možnost porovnání aktivity kyslíku přepočteny na teplotu 1400 °C a na teplotu 1550 °C, vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5). Hodnoty aktivit kyslíku (a_O) pro teplotu 1400 °C jsou pro 1. etapu experimentů od 0,25 [ppm] do 0,40 [ppm] a pro 2. etapu experimentů od 0,14 [ppm] (tavba č. VII – bez okují) do 0,30 [ppm]. Pro teplotu 1550 °C hodnoty přepočítané aktivity kyslíku jsou pro 1. etapu experimentů od 3,9 [ppm] do 7,1 [ppm]. Pro tavbu č. VII (nebyly použity okuje do taveniny) aktivita kyslíku činí 5,6 [ppm].

Sledováním pevností v tahu byly zjištěny střední hodnoty R_m , vždy ze tří sledovaných vzorků zkušebních tyčí. Při 1. etapě experimentů se hodnoty pevnosti v tahu pohybovaly od 396 [MPa], tavba č. IV do 470 [MPa], tavba č. I. Při 2. etapě experimentů byly zjištěny tyto hodnoty od 421 [MPa], tavba č. VI do 448 [MPa], tavba č. X. Také hodnoty tažnosti A_5 nevykazovaly značné rozdíly. Při 1. etapě experimentů se pohybovaly od 14 do 22 [%] a při 2. etapě od 19 do 26 [%], nejvyšší hodnota byla zjištěna u tavby č. VI.

Mikrostruktura sledované litiny vykazuje u všech taveb kuličkový grafit. VI 6, u 1. etapy experimentů byla celková mikrostruktura tvořena 70 % nebo 45 % perlitu. Mikrostruktura VI 6 – P70 byla zjištěna u tavby č. I, mikrostruktura VI 6 – P45 u taveb II až

IV. Mikrostruktura litiny, která byla vyrobená v 2. etapě experimentů vykazovala u všech taveb označení VI 6 – P45, pouze výjimku tvořila tavba č. VII, která vykazuje strukturu s označením VI 6 P70-C10 Cv 6000, jak je z obr. 6-36 patrné ve struktuře se nachází cca 10 [%] eutektického cementitu a útvary cementitu se pohybují od 2000 do 10000 [μm^2].

Jako měřítko tendence ke torbě staženin byla zvolena celková poměrná nehomogenita odlitku. Výpočet byl proveden pomocí rovnice (6.6). Závislost celkové poměrné nehomogenity odlitku dle metody podle Wittmosera po modifikaci na aktivitě kyslíku pro tavby č. II až č. V se pohybuje od 0,13 do 0,38 [%]. Pokud srovnáme tyto hodnoty s publikací [7], kde poměrná nehomogenita odlitků se blíží k 2 [%]. U taveb č. VI až č. IX poměrná nehomogenita odlitku nepřesahuje 1,15 [%]. Podobné hodnoty jsou uvedeny v publikaci [7].

Při sledování vlivu na soustavu odlitek-nálitek (zkušební vzorky dle Hummera) byly formovány do bentonitové formy, zde se projevil vliv nižší pevnosti formy, z toho vyplývá že při zjišťování vlivu kyslíku na schopnost napájení dutiny formy musíme brát v úvahu i vliv předsmršťovacího roztažení a metalostatického tlaku na dutinu formy. Při sledování závislosti celkové poměrné nehomogenity odlitku na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C) po modifikaci při různých hodnotách $M_{\text{KR}}/M_{\text{O}}$ jsou zřejmé různé výsledky. Nejvyšší hodnota 1,18 [%] celkové poměrné nehomogenity zkušebních odlitků podle Hummera na aktivitě kyslíku (přepočítáno na teplotu 1400 °C) po modifikaci, byla zjištěna při $M_{\text{KR}}/M_{\text{O}}=0,8$, okuje přidávány do pánve. Hodnoty uvedené v publikaci [7] se blíží 5 [%].

6.4 Sledování aktivity kyslíku v tavenině litiny při použití modifikačního činidla KVZ

Cílem této části práce bylo sledování souvislosti vlivu mezi aktivitou kyslíku v tavenině připravované litiny (LKG), množstvím modifikátoru a změnou struktury. K tomuto účelu byl použit modifikátor na bázi neseptovaných kovů vzácných zemin.

V praxi se pro výrobu LKG běžně používají modifikátory na bázi předslitiny FeSiMgKVZ, ale kvůli vyloučení vlivu Mg a posouzení vlivu KVZ (kovů vzácných zemin) na aktivitu kyslíku při modifikaci a na vznik kuličkového grafitu, byly v práci použity čisté KVZ v podobě předslutin Cer-Mischmetall.

6.4.1 Použitá pec a vsázkové materiály

Odlévání probíhalo v poloprovoze – ve slévárně naší katedry (KSP-FS) TU v Liberci, k přípravě taveniny byla v tomto případě použita již nová kelímková středofrekvenční indukční pec IO 40 od firmy Indukce s.r.o., viz obr. 6-69.

Pec byla opatřena kyselou vyzdívkou pod obchodním označením SURACIT, maximální obsah taveniny v peci je 40 [kg]. Vsázkový materiál byl pro všechny tavby shodný, i v tomto případě se jednalo o SORELMETAL, jehož chemické složení je v tabulce 6-1. Grafitizační očkování taveniny bylo prováděno očkovadly Superseed 75 a FeSi75, jejich chemické složení je v tabulce 6-2. Chemické složení použitého modifikátoru Cer-Mischmetall, od německého výrobce SKW GIESSEREI je uvedeno v tabulce 6-56.



Obr. 6-69 Středofrekvenční indukční pec IO 40 do firmy Indukce s.r.o (pro maximální množství 40 kg taveniny)

Tabulka 6-56 Chemické složení předslitiny Cer-Mischmetall

Chemické složení [%]								
Ce	La	Nd	Pr	Ostatní KVZ	Fe	Si	Mg	Al
50 – 53	20-26	15-19	4-7	cca 3	cca 0,5	cca 0,3	cca 0,3	cca 0,2

Tavby probíhaly ve 2 etapách, nejdříve byly provedeny tavby 1. etapy (č. 1 až č. 4) a pak tavby 2. etapy (č. 5 a č. 6). Odlišnost obou etap byla, mimo jiné, v množství přidávaných KVZ. Všechny tavby byly provedeny podle jednotné metodiky tavení, modifikace a grafitizační očkovaní. V elektrické indukční peci bylo nataveno 30 kg základního materiálu. Tavenina byla zahřátá na teplotu 1650 až 1670 °C a kvůli zvýšení obsahu křemíku bylo do taveniny přidáno 0,7 až 0,75 [kg] FeSi75. Složení jednotlivých taveb je uvedeno v tabulce 6-57 a 6-59. Výdrž na výše uvedené teplotě trvala cca 5 minut. Po této době byl odlit vzorek pro stanovení chemického složení taveniny před modifikací a očkováním (základního materiálu). Následně byla tavenina nalita do modifikační pánve. Kde předtím bylo na dno vloženo příslušné množství KVZ překryté FeSi 75. Pak bylo na hladinu vlité taveniny nasypáno příslušné množství očkovačla Superseed 75, které bylo vmícháno do taveniny. Odlévací, a současně modifikační pánve měla též kyselou vyzdívku pod obchodním označením ACYKUP.

Podle teplot taveniny bylo následně provedeno měření aktivity kyslíku modifikované a grafitizačně očkované taveniny. Metodika měření byla provedena dle již dříve popsaneho způsobu. K výpočtu aktivity kyslíku byla použita pouze rovnice ČSAV (5.5), která je doporučována výrobcem sond a která je podle výsledků KONEČNÉHO [10] pro měření

aktivity kyslíku v tavenině o teplotách od 1200 až 1500 [°C] vhodnější. Zjištěné aktivity kyslíku jsou uvedeny v tabulce 6-58.

Tabulka 6-57 Přehled použitých materiálů pro přípravu modifikované a grafitizačně očkované taveniny vyráběné litiny (1. etapa experimentů)

Číslo tavby	Hmotnost [kg]				
	Vsázkové materiály		Grafitizační očkovadla		Modifikátor
	SORELMETAL	FeSi75	SUPERSEED	FeSi 75	Předslitina Cer-Mischmetall
1	30	0,7	0,13	0,17	0,133
2	30	0,7	0,13	0,17	0,163
3	30	0,72	0,13	0,17	0,083
4	30	0,75	0,15	0,15	0,045

Tabulka 6-58 Přehled potřebných a naměřených hodnot pro stanovení aktivity kyslíku (1. etapa experimentů)

Číslo tavby	Teplota taveniny	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a_0 [ppm] dle rovnice (5.5)	Doba měření aktivity kyslíku po modifikaci [s]
1	1452	-196	0,83	60
	1410	-203	0,42	131
	1409	-219	0,48	166
	1399	-210	0,29	209
2	1534	-168	1,57	30
	1476	-180	0,74	96
	1462	-182	0,53	143
3	1471	-186	1,08	120
	1433	-231	0,56	160
	1422	-235	0,51	212
4	1511	-197	1,81	110
	1490	-175	1,11	196
	1439	-244	0,72	287
	1420	-236	0,55	336
	1393	-208	0,34	406

V druhé etapě experimentů byly provedeny dvě tavby č. 5 a č. 6, metodika prováděných taveb prováděných taveb byla stejná jako v předchozím případě. Také byly použity stejné vsázkové suroviny, jen množství jednotlivých složek a použitého očkovadla bylo odlišné.

Tabulka 6-59 Přehled použitých materiálů pro přípravu modifikované a grafitizačně očkované taveniny vyráběné litiny (2. etapa experimentů)

Číslo tavby	Hmotnost [kg]				
	Vsázkový materiál		Grafitizační očkovadlo		Modifikační čínidlo
	SORELMETAL	FeSi75	SUPERSEED	FeSi75	Předslitina Cer- Mischmetall
5	30	1,05	0,15	0,15	0,045
6	30	1,00	0,20	0,15	0,085

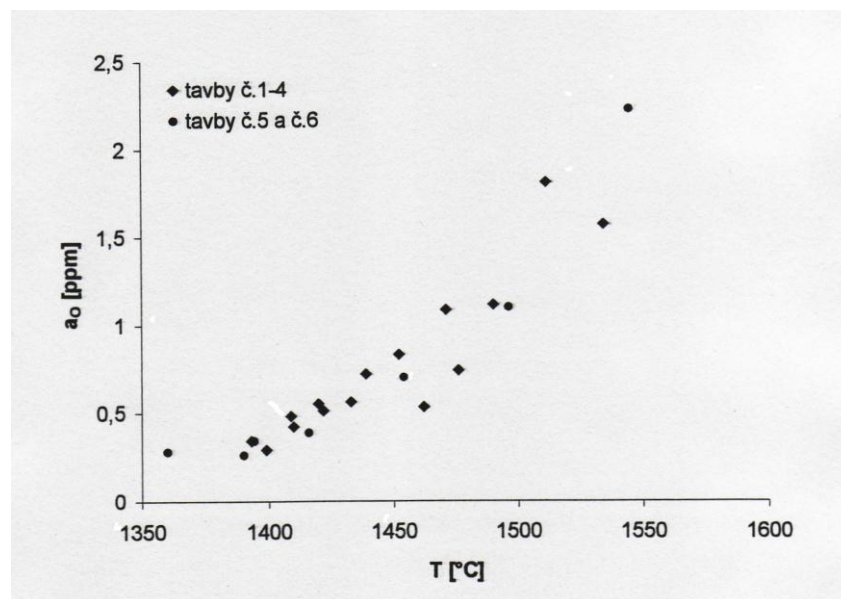
Tavenina byla modifikována metodou SANDWICH. Nejdříve bylo na dno pánve vsypáno příslušné množství KVZ překryté grafitizačním očkovadlem FeSi75 a zasypáno litinovými pilinami. Po nalití taveniny do této pánve bylo nasypáno a vmícháno očkovadlo Superseed 75. Pak následovalo několik měření aktivity kyslíku v určitých okamžicích po modifikaci dle teploty taveniny. Zjištěné aktivity kyslíku jsou uvedeny v tabulce 6-60.

Tabulka 6-60 Přehled potřebných a naměřených hodnot pro stanovení aktivity kyslíku (2. etapa experimentů)

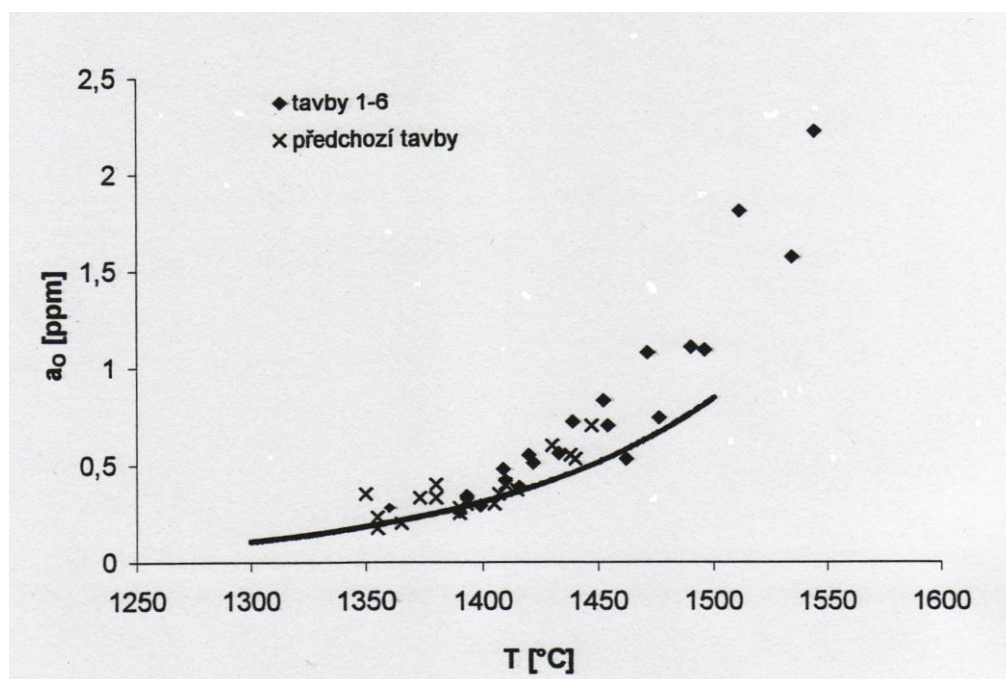
Číslo tavby	Teplota taveniny	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a_0 [ppm] dle rovnice (5.5)	Doba měření aktivity kyslíku po modifikaci [s]
5	1392	-235	0,34	130
	1360	-203	0,28	183
6	1544	-197	2,22	100
	1496	-175	1,10	169
	1454	-244	0,70	242
	1416	-236	0,38	325
	1390	-208	0,26	414

Pak byla tavenina odlita do připravených forem, viz následující kapitola 6.4.2.

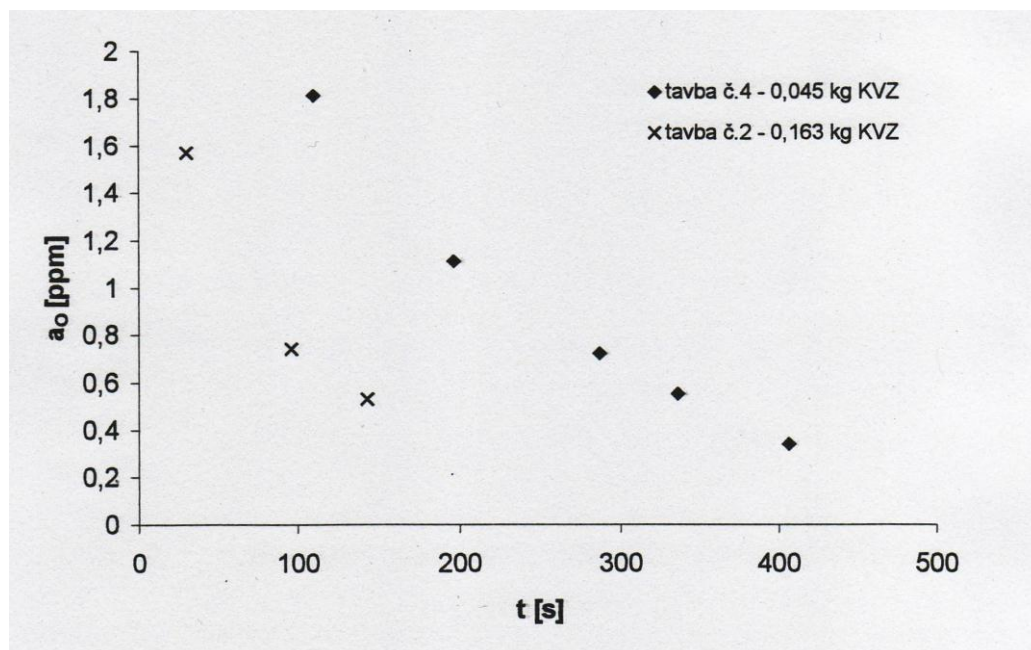
Z výše uvedených hodnot aktivit, dle rovnice (5.5), byla sestrojena grafická závislost na teplotě, viz obr. 6-70. Porovnání hodnot aktivit kyslíku získaných taveb č. 1 až č. 6 z dříve naměřených aktivit dle KONEČNÉHO [10] i s mezní křivkou pro vznik LKG jsou uvedeny na obr. 6-71. Na obr. 6-72 jsou uvedeny teplotní závislosti aktivity kyslíku i s ohledem na dobu po modifikaci a očkování taveniny získané na základě rovnice (5.5), z taveb č. 2 a č. 4. Do tavby č. 2 bylo přidáno 0,163 [kg] KVZ a do tavby č. 4 0,045 [kg] KVZ.



Obr. 6-70 Závislost aktivity kyslíku na teplotě taveniny litiny (tavby č. 1 až č. 6) po modifikaci a grafitizačním očkování



Obr. 6-71 Porovnání teplotní závislostí aktivit kyslíku získaných dle taveb č. 1 až č. 6 a závislosti získané z práce KONEČNÉHO [10], se současným zobrazením mezní křivky pro vznik LKG z uvedené práce



Obr. 6-72 Závislost aktivity kyslíku v modifikované tavenině v závislosti na době po modifikaci a na přidaném množství KVZ

6.4.2 Příprava zkušebních vzorků pro metalografické pozorování

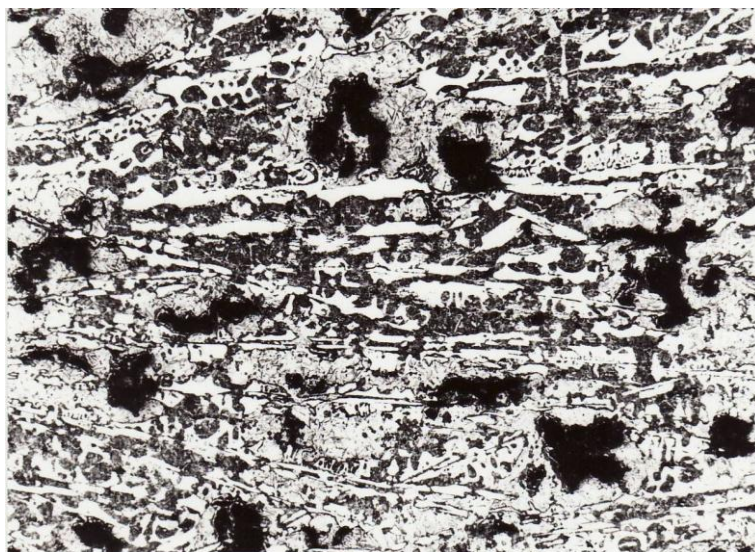
Volba zkušebních vzorků byla provedena na základě záměru dalších zkoušek, tj. pro sledování chemického složení litiny na kvantometru byly pro každou tavbu vyrobeny dvě „medaile“ (jedna těsně před odpichem, druhá po sekundární zpracování taveniny (modifikaci a grafitizačním očkování). Také příprava těchto vzorků byla provedena dle příslušných, tj. 2 etap experimentů. Pro hodnocení mikrostruktury byla taveniny po modifikaci a očkování odlita do pískových forem ve kterých byly zhotoveny odlitky tyčí Ø 30 x 150 mm. Z nich byly, jako v minulých případech, ve vzdálenosti 40 mm od čela odříznuty vzorky. Tyto vzorky byly standardně připraveny k metalografickému pozorování (broušeny a leštěny). K leptání vzorků byl též použit Nital 3 %. Metalografické pozorování vzorků bylo opět provedeno na světelném mikroskopu Neophot 21 a struktury byly dokladovány fotoaparátem Nikon COOL PIX 995. Získané mikrostruktury z obou etap experimentů jsou uvedeny na obr. 6-73 až 6-78.

V tabulce 6-61 je uvedeno chemické složení litiny z obou etap experimentů, které bylo stanoveno s použitím spektrometru.

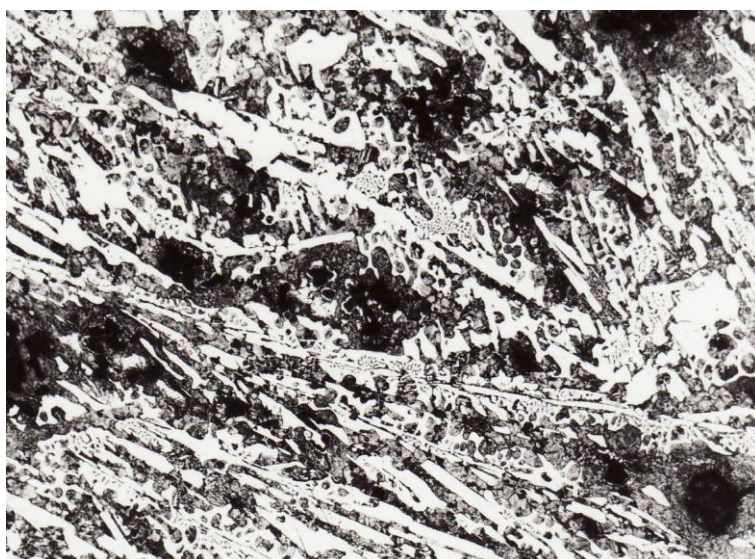
Tabulka 6 – 61 Chemické složení taveb litiny po modifikaci a grafitizačním očkování (obě etapy experimentů)

Číslo tavby	Obsah prvků [%]							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
1	3,81	2,75	0,05	0,053	0,009	-	0,01	-
2	3,80	2,79	0,04	0,052	0,011	-	0,01	-
3	3,76	2,74	0,03	0,052	0,014	-	0,01	-
4	3,75	2,67	0,04	0,051	0,012	-	0,01	-
5	3,70	3,09	0,05	0,051	0,012	-	0,01	-
6	3,78	3,02	0,04	0,052	0,011	-	0,01	-

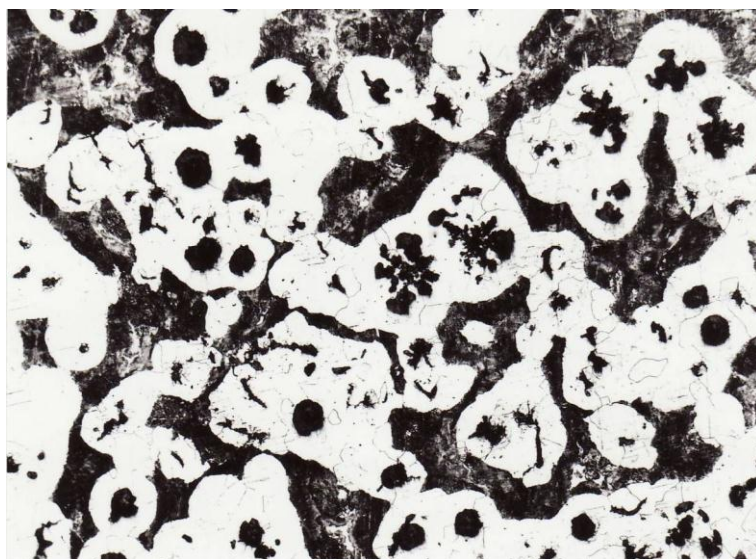
Všechny získané mikrostruktury litiny, vyhodnocené dle ČSN 42 0461, jsou souhrnně uvedeny v tabulkách 6-62



Obr. 6-73 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. 1, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1452 °C), $a_0 = 0,83$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



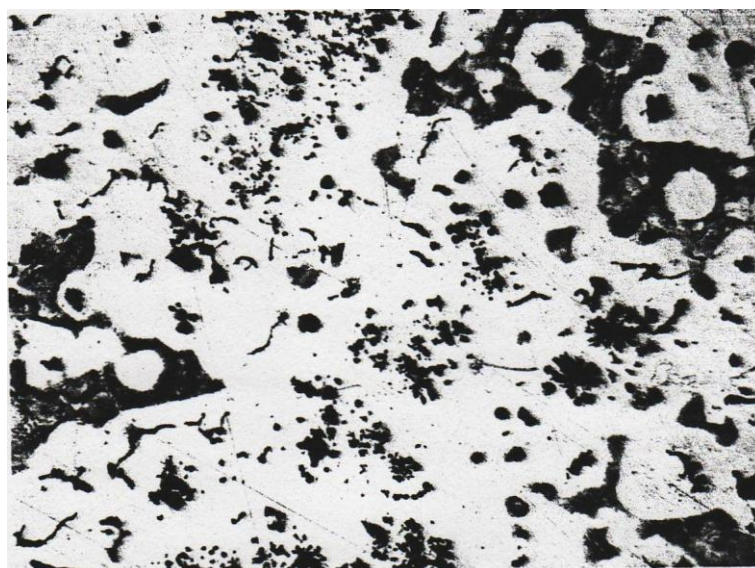
Obr. 6-74 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. 2, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1534 °C), $a_0 = 1,57$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



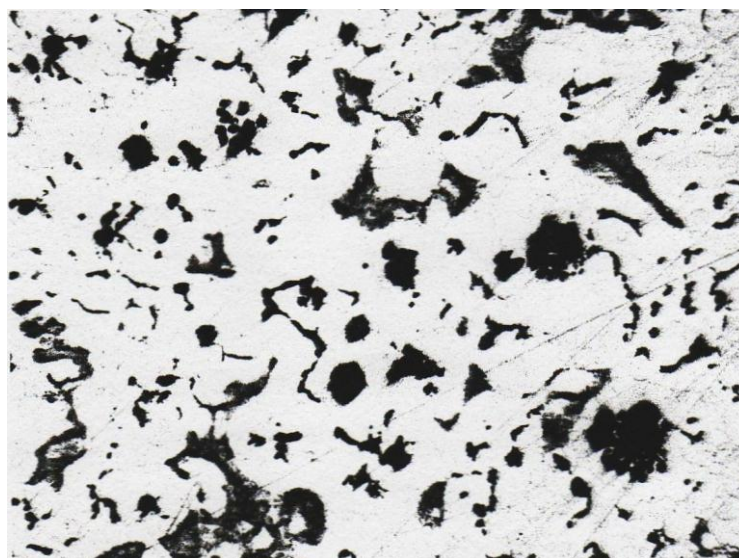
Obr. 6-75 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. 3, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1471 °C), $a_0 = 1,08$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



Obr. 6-76 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č. 4, (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1511 °C), $a_0 = 1,81$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



Obr. 6-77 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č.5 , (vzorek č. 1 - po modifikaci, teplota 1394 °C), $a_0 = 0,34$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x



Obr. 6-78 Mikrostruktura vzorku litiny, tavba č.6 , (vzorek č. 5 - po modifikaci, teplota 1390 °C), $a_0 = 0,26$ [ppm] dle rovnice (5.5), leptáno - Nital 3 %, zvětšení 100x

Tabulka 6-62 Mikrostruktura vzorků litiny z jednotlivých taveb s ohledem na množství přidávaných KVZ (obě etapy experimentů)

Číslo tavby	Číslo vzorku	Přidané množství KVZ [%]	Aktivita kyslíku [ppm] dle rovnice ČSAV (5.5)	Mikrostruktura litiny podle ČSN 42 0461
1	1	0,44	0,83	20%III6+80%V5-Fe8-C40-Cv6000
2	1	0,54	1,57	10%III6+80%V5+10%VI5-P6-C40-Cv13000
3	1	0,28	1,08	20%III6+50%V5+30%VI6-Fe55-C4-Cv 2000
4	1	0,15	1,81	60%III6+40%V5-Fe55-C10-Cv 6000
5	1	0,045	0,34	40%III6+40%V5+20%VI6-Fe80
6	5	0,085	0,26	60%III6+30%V5+10%VI6-Fe80

6.4.3 Vyhodnocení získaných výsledků

Výsledky experimentů prováděné za účelem zjištění vlivu modifikátoru na bázi neseparovaných KVZ v podobě předslitiny Cer-Mischmetall na aktivitu kyslíku v tavenině pro výrobu LKG i na utváření grafitu ukazují různé poznatky.

V tavnách č. 1 až č. 4 byla přidávána do taveniny různá množství KVZ a sledoval se také jejich vliv na dezoxidaci taveniny. Z důvodu, že se jednalo o první experimenty sledování aktivity kyslíku v souvislosti s modifikací pouze pomocí kovů vzácných zemin, bylo voleno chemické složení podle zvyklostí s modifikátorem na bázi FeSiMg. Získané výsledky (měření aktivity kyslíku) u taveb č. 1 a č. 2 potvrdily silný dezoxidační účinek KVZ, ale také jejich podporu k tvorbě cementitu vyráběné litiny a citlivost litiny na grafitizační očkovaní, které se v tomto případě ukázalo jako nedostatečné, viz mikrostruktury na obr. 6-73 a obr. 6-74. I přes tyto okolnosti byly provedeny tavby č. 3 a č. 4 s výrazně nižšími přidávaným množstvím KVZ, čímž se potlačil výskyt volného cementitu v mikrostruktuře litiny, ale stále nebyl dosažen požadovaný tvar grafitu. Vzhledem k tomu, že nebylo možné v této práci externě zajistit analýzu modifikovaných vzorků, uvádí tato práce pouze množství KVZ přidávaná při modifikaci.

Z důvodů ověření předchozích poznatků o potřebě důkladnějšího grafitizačního očkovaní a vyššího obsahu Si ve vsázce, byla provedena druhá etapa experimentů (tavby č. 5 a č. 6). Na základě zjištěných hodnot aktivit kyslíku u těchto taveb, byl opět potvrzen silný dezoxidační účinek KVZ. Zvýšený obsah Si a větší množství očkovačů potlačily výskyt volného cementitu v mikrostruktuře vzorků litiny, viz obr. 6-77 a 6-78. V obou tavnách se již vyskytl nedokonale kuličkový grafit. To ukazuje na potřebu většího množství přidávaných KVZ pro účely účinné modifikace. Tato část práce ukázala určitý vliv KVZ na aktivitu kyslíku v taveninách litiny i na jejich vliv pro vznik kuličkového grafitu. Další experimenty prováděné za účelem postupného se zvyšování množství KVZ vyráběné litiny by přispěly pro stanovení jejich optimálního množství pro vznik požadované LKG, avšak tyto záměry překračují rámec řešení této disertační práce, která je zaměřena především na sledování vlivu aktivity kyslíku na metalurgii a výrobu LKG.

Získané hodnoty aktivit v této části práce, též potvrzují poznatek, že aktivita kyslíku v tavenině vzrůstá s její teplotou. Současně také ze získaných výsledků je zřejmé, že aktivita

kyslíku je závislá na množství přidávaných KVZ do taveniny. Větší množství KVZ dezoxiduje taveninu na požadované nízké hodnoty aktivity kyslíku ve výrazně kratším čase.

Z porovnání zjištěných hodnot aktivity kyslíku z těchto taveb (č. 1 až č. 6) s hodnotami aktivit kyslíku naměřenými KONEČNÝM [10] při použití modifikátoru Mg, vyplývá jeho celkem srovnatelný účinek s KVZ. Dříve zjištěná hraniční křivka (aktivita – teplota taveniny) pro vznik LKG při použití Mg by mohla být teoreticky platná i pro použití modifikátorů na bázi KVZ. Avšak při experimentech, se žádná hodnota zjištěné aktivity kyslíku stanovená na základě těchto experimentů nepohybuje v oblasti vzniku kuličkového grafitu.

6.5 Sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace taveniny EN GJS (LKG) plněným profilem

Experimenty této části práce byly zaměřeny na sledování vlivu kyslíku na efektivnost modifikace litiny s kuličkovým grafitem modifikované plněným profilem. Experimenty této části doktorské práce byly prováděny v provozních podmínkách firmy ŠKODA Auto Mladá Boleslav, a.s.

6.5.1 Tavení a příprava zkušebních odlitků

Postup měření aktivity kyslíku byl proveden podle výše uvedené metodiky. V rámci této práce byly připraveny taveniny dvou typů litin s kuličkovým grafitem (EN – GJS-400-18 a EN – GJS-600-3). Pro tavení litiny byla použita 4 tunová elektrická indukční pec, viz obr. 6–79. Použitý vsázkový materiál je uveden v tabulce 6-63. K očkování bylo použito očkovač VP 216 SKW, výrobce SKW GIESSEREI GMBH - SRN, jeho chemické složení je v tabulce 6 – 64. V tabulce 6 – 65 jsou uvedeny parametry modifikátoru v podobě plněného profilu a v tabulce 6 – 66 jeho chemické složení. Na obr. 6 – 80 je ukázka modifikátoru M37 809 ve formě plněného profilu.

Tabulka 6-63 Přehled vsázkového materiálu použitého pro výrobu dvou typů litin

Litina s kuličkovým grafitem EN - GJS-400-18		Litina s kuličkovým grafitem EN - GJS-600-3	
Vsázkový materiál	Množství [hmot. %]	Vsázkový materiál	Množství [hmot. %]
Ocelové karosářské plechy (bagety)	30	Ocelové karosářské plechy (bagety)	50
Vratný litinový materiál (GJS)	30	Vratný litinový materiál (GJS)	30
Surové železo Pig-Nod (Ostrava)	35	Surové železo Pig-Nod (Ostrava)	10
Nauhlčovalo Ronco 9805	5	Nauhlčovalo Ronco 9805+ legury	10
Očkovač VP 216 SKW	0,3	Očkovač VP 216 SKW	0,3
Modifikátor-plněný profil, typ M37 809 [m]	18	Modifikátor-plněný profil, typ M37 809 [m]	18

Tabulka 6-64 Chemické složení očkovačla VP 216 SKW

Obsah prvků [hmot. %]						
Prvek	Mg	Si	Al	Ca	KVZ	Fe
Obsah	0,01	68 až 73	3,2 až 4,5	0,5 až 1,5	0,01	zbytek

Tabulka 6-65 Parametry plněného profilu

Parametr	Hodnota
Celková hmotnost dodávaného profilu ($m_{\text{CELKOVÁ}}$)	256 [kg]
Celková délka dodávaného profilu ($l_{\text{CELKOVÁ}}$)	1365 [m]
Hmotnost 1 [m] profilu ($m_{\text{P 1m}}$)	0,188 [kg]
Hmotnost modifikační náplně 1 [m] profilu ($m_{\text{M 1m}}$)	0,075 [kg]

Tabulka 6 – 66 Chemické složení modifikátoru M37 809

Obsah prvků v [kg] na 1 [m] profilu				
Prvek	Mg	Si	KVZ	Fe
Množství [kg.m ⁻¹]	0,062	0,004	0,0027	zbytek

Pro dodávku plněného profilu do modifikační pánve GIMEX bylo ve firmě ŠKODA Auto Mladá Boleslav zkonstruováno speciální zařízení, které mělo zabezpečit správnou hmotnost plněného profilu, který je potřeba k dodání do taveniny za účelem správné modifikace.



Obr. 6- 79 Pohled na tavení ve 4 tunové indukční středofrekvenční peci Junker



Obr. 6 – 80 Plněné profily modifikátorem typu M37 809

Tavby prováděné ve ŠKODA auto Mladá Boleslav, a.s. byly prováděné především za účelem výroby dvou typů litinových zkušebních odlitků (Y2 a zkušebních tyčí $\varnothing 30 \times 150$ mm. Odlitky typ Y2 sloužily pro zhotovení zkušebních tělísek pro hodnocení mechanických vlastností sledovaných, výše uvedených, dvou typů litin (zkouška podle Brinella, mez pevnosti v tahu, smluvní mez kluzu a tažnost - A5. Z tyčí $\varnothing 30 \times 150$ mm byla ve vzdálenosti od čelní plochy 40 mm odříznuty vzorky o tloušťce 20 mm ze kterých byly soustružením získána tělíska $\varnothing 20 \times 15$ mm. Tato tělíska sloužila k mikroskopickému pozorování struktury dvou typů sledovaných litin. Zkušební vzorky byly odlévány do forem z bentonitové směsi.

6.5.2 Příprava taveniny a sledování aktivity kyslíku a odlévání

Jak již bylo uvedeno, tavení vsázky probíhalo ve 4 tunové indukční středofrekvenční peci Junker na teplotu 1560°C . Do modifikační pánve se dalo 0,3 [hmot. %] taveniny očkovačla VP 216 SKW. Modifikační pánve GIMEX se naplnila taveninou o hmotnosti 525 [kg] a vložila se do modifikačního zařízení. Rychlost pohybu modifikačního profilu do tavenina byla od 15 do 25 [$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$] a celkem bylo do taveniny ponořeno 18 [m] plněného profilu, což představovalo 0,26 [hmot. %] modifikátoru. Na obr. 6-81 je pohled na modifikační zařízení.



Obr. 6 – 81 Modifikace plněným profilem v modifikační pánvi

Proces modifikace trval 80 [s]. Po modifikaci se tavenina přelila do odlévacích pánví. V odlévacích pánvích po modifikaci byla měřena aktivita kyslíku na zařízení používaném na našem pracovišti. V případě odlévání litiny EN - GJS-400-18 byla aktivita měřena v 5 pánvích. Přehled základních hodnot je uveden v tabulce 6-67. Podmínky měření, hodnoty elektromotorického napětí a vypočítané hodnoty aktivity kyslíku dle rovnice (5.5) a (5.2) jsou uvedeny v tabulce 6-68, aktivita kyslíku je uvedena na základě výpočtu podle rovnice (5.2) pouze informativně.

Tabulka 6-67 Přehled hodnot odlévané taveniny pro výrobu litiny EN-GJS-400-18

Odlévaný materiál	Množství modifikované taveniny [kg]	Teplota taveniny v peci [°C]	Číslo pánve	Teplota taveniny v lící pánvi [°C]
EN-GJS-400-18	525	1560	1.	1479
			2.	1461
			3.	1415
			4.	1410
			5.	1386

Tabulka 6-68 Hodnoty aktivity kyslíku v tavenině EN – GJS-400-18

Číslo pánve	Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí EMN [mV]	Aktivita kyslíku [ppm]	
			podle rovnice (5.5)	podle rovnice (5.2)
1.	1479	- 202	0,84	0,97
2.	1461	-197	0,73	0,89
3.	1415	-202	0,40	0,52
4.	1410	-192	0,34	0,46
5.	1386	-200	0,28	0,35

Současně bylo sledováno i chemické složení vyráběné litiny a to jak bez modifikace a očkovaní, tak po modifikaci. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6-69. Tyto hodnoty byly stanoveny kvantometrem ve firmě ŠKODA Auto Mladá Boleslav, a.s.

Tabulka 6-69 Chemické složení litiny EN - GJS-400-18 před a po modifikaci a očkovaní

Charakteristika materiálu	Číslo pánve	Chemické složení [%]								
		C	Si	Mn	S	Cu	P	Cr	Ti	Mg
Materiál bez modifikace a očkovaní		3,68	2,24	0,2	0,019	0,05	0,024	0,03	0,024	-
Materiál po modifikaci a očkovaní	1.	3,55	2,46	0,19	0,013	0,049	0,022	0,03	0,022	0,035
	2.	3,47	2,44	0,19	0,012	0,050	0,023	0,28	0,024	0,032
	3.	3,51	2,45	0,19	0,012	0,049	0,023	0,29	0,024	0,034
	4.	3,49	2,44	0,18	0,012	0,050	0,024	0,29	0,024	0,035
	5.	3,53	2,44	0,19	0,013	0,051	0,024	0,28	0,024	0,033

Analogickým způsobem bylo připraveno i natavení vsázky pro výrobu litiny EN - GJS-600-3. K tavení byla též použita 4 tunová elektrická pec Junker, natavení vsázky bylo na teplotu 1542 °C. Modifikační pánve se naplnila taveninou hmotnosti 530 [kg] a dala se do modifikačního zařízení. Rychlost plnicího profilu s modifikátorem bylo od 15 do 25 [m.min⁻¹]. Do taveniny bylo přivedeno 18 [m] plněného profilu s modifikátorem, což odpovídalo potřebnému množství, tj. 0,25 % modifikátoru vztaženého k hmotnosti modifikované taveniny. Pro očkování v pánvi se i v tomto případě také použilo očkovačlo typ VP 216 SKW. Proces modifikace trval cca 1 [min]. Po modifikaci se tavenina přelila do licích pánví ze kterých byly odlity, výše uvedené, zkušební vzorky. Podmínky přípravy taveniny pro výrobu litiny EN - GJS-600-3 jsou uvedeny v tabulce 6-70 a v tabulce 6-71 jsou vypočítané hodnoty aktivity kyslíku.

Tabulka 6-70 Přehled hodnot odlévané taveniny pro výrobu litiny EN-GJS-600-3

Odlévaný materiál	Množství modifikované taveniny [kg]	Teplota taveniny v peci [°C]	Číslo pánve	Teplota taveniny v lici pánvi [°C]
EN-GJS-600-3	530	1542	1.	1448
			2.	1445
			3.	1416
			4.	1410
			5.	1383

Tabulka 6-71 Hodnoty aktivity kyslíku v tavenině EN-GJS-600-3

Číslo pánve	Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí EMN [mV]	Aktivita kyslíku [ppm]
			podle rovnice (5.5)
1	1448	- 237	0,37
2	1445	-226	0,41
3	1416	-231	0,34
4	1410	-209	0,27
5	1383	-239	0,16

V této souvislosti uvádím hodnoty aktivit litiny s kuličkovým grafitem vyráběné metodou SANDWICH a +GF+ konvertorem naměřené JELÍNKEM [41], viz tabulky 6-72 a 6-73 v rámci jeho doktorské práce. Tyto hodnoty byly použity pro srovnání níže uvedených grafických závislostí.

Tabulka 6-72 Aktivita kyslíku v tavenině litiny po očkování a modifikaci metodou SANDWICH podle JELÍNKÁ [41]

Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a_O [ppm] výpočet dle rovnice (5.5)
1440	-216	0,44
1407	-246	0,20
1401	-264	0,14
1395	-227	0,13
1382	-269	0,11
1363	-274	0,07
1356	-261	0,08
1354	-283	0,06
1349	-297	0,04
1332	-252	0,05
1310	-228	0,06
Litina měla chemické složení po očkování a modifikaci: 3,93 %C; 2,53 % Si; 0,044 % Mn; 0,04 % Mg; 0,022 % P; 0,009 % S.		

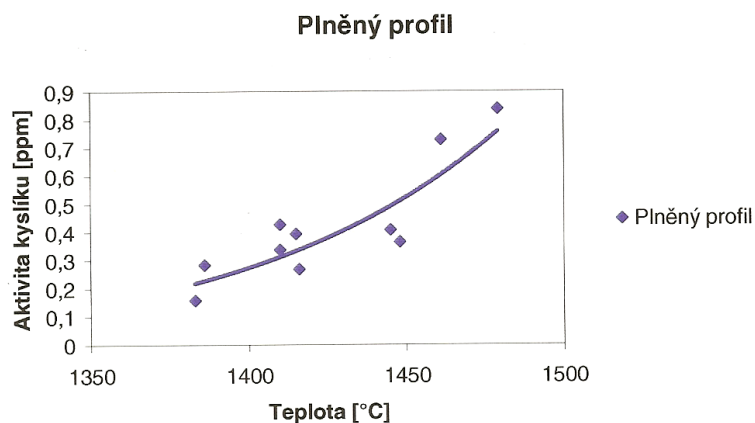
Tabulka 6–73 Aktivita kyslíku v tavenině litiny po očkování a modifikaci vyráběná v +GF+ konvertoru podle JELÍNKÁ [41]

Teplota taveniny [°C]	Elektromotorické napětí [mV]	Aktivita kyslíku a_O [ppm], výpočet dle rovnice (5.5)
1440	-216	0,43
1402	-209	0,31
1363	-204	0,20
1359	-198	0,21
1348	-206	0,16
1334	-205	0,13
1333	-177	0,20
1329	-193	0,15
Litina měla po očkování a modifikaci průměrné chemické složení: 3,40 %C; 2,5% Si; 0,185 % Mn; 0,038 % Mg; 0,004 % S; 0,0085 % Al; 0,0155 % Cr		

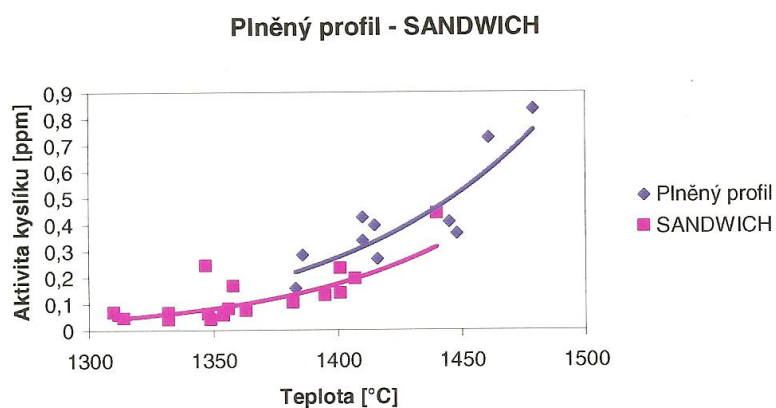
Naměřené hodnoty elektromotorického napětí a teploty u jednotlivých experimentů jsou uvedeny v příslušných tabulkách. Podle rovnic (5.5) a (5.2) byly vypočítány hodnoty aktivit kyslíku, jak uvádí příslušné tabulky hodnot. Z vypočítaných hodnot aktivit kyslíku pro oba typy litin (EN-GJS-400-18 a EN-GJS-600-3) byly sestrojeny grafické závislosti aktivity kyslíku na teplotě taveniny.

Na obr. 6–81 je uvedená závislost aktivity kyslíku na teplotě pro všechna měření provedená v této části práce. Zpracováním naměřených hodnot v programu Microsoft Excel byla stanovena rovnice křivky $a_O = 1^{-59,7^{18,55}}$ s korelačním koeficientem $R^2 = 0,742$.

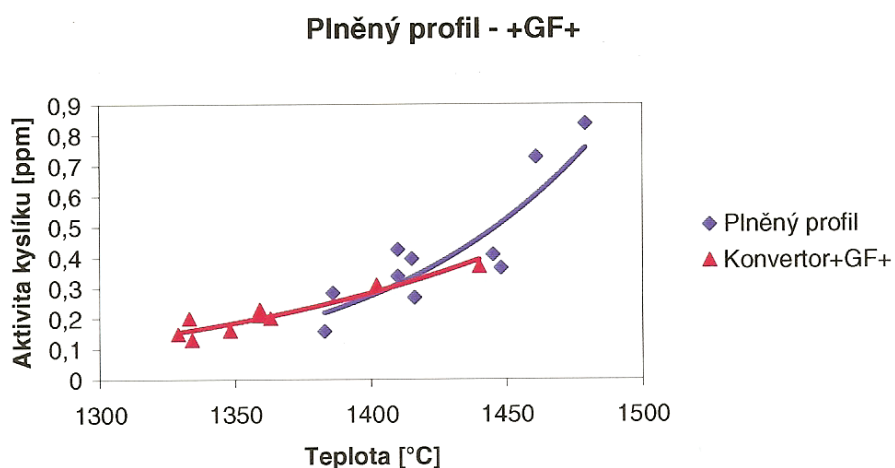
V této souvislosti byly současně vytvořeny i grafické závislosti aktivity kyslíku na teplotě ze získaných aktivit měřením taveniny po modifikaci, která byla připravena metodou SANDWICH a metodou tavení v +GF+ konvertoru, viz obr. 6-82 a 6-83.



Obr. 6 - 81 Závislost aktivity kyslíku na teplotě v tavenině po modifikaci plněným profilem a grafitizačním očkování

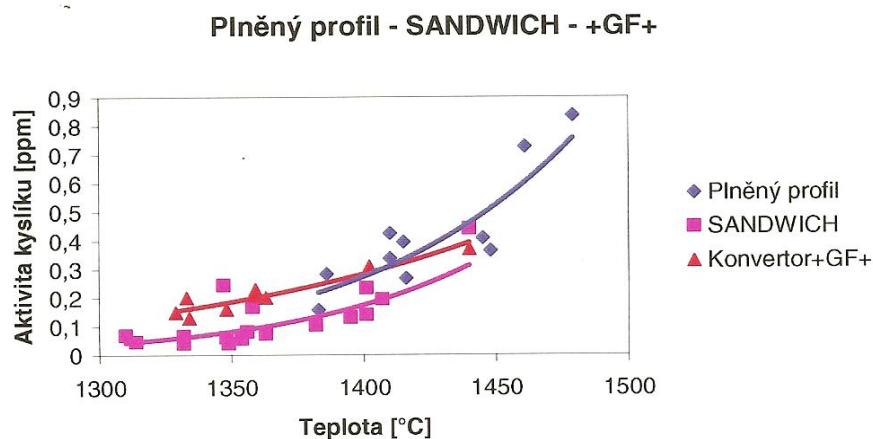


Obr. 6 – 82 Závislost aktivity kyslíku na teplotě v tavenině po modifikaci, grafitizačním očkování (tavenina modifikována v pánvi -metoda SANDWICH a plněným profilem)



Obr. 6 – 83 Závislost aktivit kyslíku na teplotě v tavenině po modifikaci, grafitizačním očkování (tavenina modifikována metodou plněným profilem a v +GF+ konvertoru)

Na obr. 6-84 jsou uvedeny závislosti všech aktivit kyslíku na teplotě po jejich modifikaci a grafitizačním očkování, tj. tavenina modifikována plněným profilem, vyrobená +GF+ konvertorem a metodou SANDWICH.



Obr. 6 – 84 Výsledky měření aktivit kyslíku v tavenině po grafitizačním očkování a modifikaci, tavenina modifikována metodou plněným profilem, vyrobená +GF+ konvertorem a metodou SANDWICH

Současně i v tomto případě bylo sledováno chemické složení taveniny litiny EN – GJS -600-3 a to jak bez modifikace a očkování, tak po modifikaci. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6-74. Tyto hodnoty byly stanoveny kvantometrem ve firmě ŠKODA Auto Mladá Boleslav, a.s.

Tabulka 6-74 Chemické složení litiny EN - GJS-600-3 před a po očkování a modifikaci

Charakteristika materiálu	Číslo pánve	Chemické složení [%]								
		C	Si	Mn	S	Cu	P	Cr	Ti	Mg
Materiál bez očkování a modifikace		3,62	2,25	0,38	0,019	0,54	0,018	0,04	0,021	-
Modifikovaný materiál	1	3,51	2,44	0,36	0,011	0,50	0,020	0,040	0,021	0,048
	2	3,50	2,45	0,37	0,010	0,51	0,017	0,039	0,020	0,047
	3	3,51	2,45	0,36	0,012	0,49	0,019	0,040	0,021	0,048
	4	3,49	2,44	0,37	0,012	0,50	0,019	0,039	0,021	0,048
	5	3,51	2,46	0,37	0,013	0,51	0,017	0,040	0,021	0,047

6.5.3 Metalografické sledování vzorků a zjišťování mechanických vlastností vyráběných litin

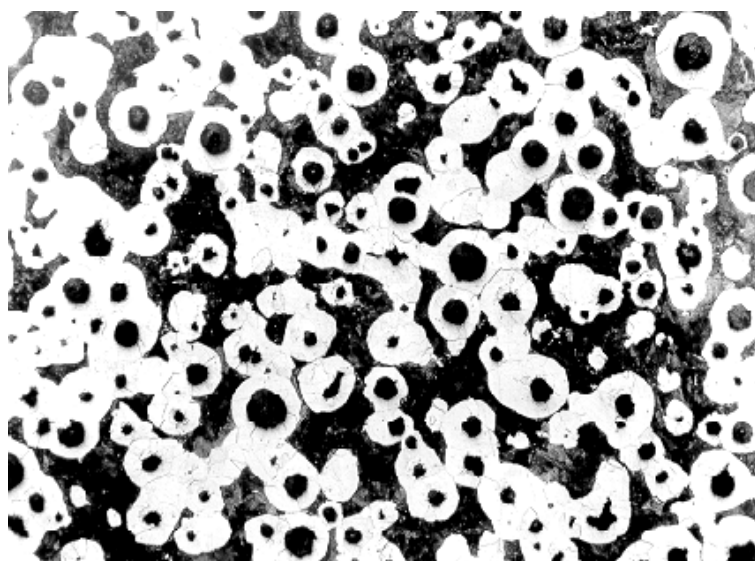
Vzorky \varnothing 20x15 mm získané obráběním odlitých zkušebních tělísek byly pro metalografické pozorování připraveny běžným způsobem (broušeny na metalografických papírech a leptány). Pro leptání byl použit Nital 3%. Metalografické pozorování sledovaných vzorků bylo provedeno na světelném mikroskopu Neophot 21. Zástupci zjištěných struktur obou typů litin jsou na obr.6-85 a 6-86.

V neleptaném stavu byl u vzorku záměrně vyráběné litiny EN GJS 400-18 po modifikaci při 100 násobném zvětšení pozorován kuličkový grafit, pravidelně zrnitý - označení VI, velikost 6-7. Mikrostruktura sledované litiny v leptaném stavu při 100 násobném zvětšení po očkování a modifikaci plněným profilem vykazovala feriticko-perlitickou základní kovovou hmotu s obsahem 50 % feritu a 50 % lamelárního perlitu. Ve struktuře nebyl identifikován volný cementit. Celkovou strukturu získané litiny lze charakterizovat dle ČSN 420461 takto: 100% VI 6-7 – Fe50-P50%. Grafit je pravidelně zrnitý, velikost zrn grafitu od 15 do 60 μ m. Litina je feriticko-perlitická o obsahu 50 % perlitu.

6.5.4 Sledování mechanických vlastností vzorků litin EN-GJS-400-18 a EN-GJS-600-3

Mechanické hodnoty byly sledovány na zkušebních tyčích, viz obr. 6-31. Základem byl přechod na zkoušení tyčí tvarově podobných pro zkoušky LKG, resp. EN - JGS a ocelí, tzn. tyče s definovanou prizmatickou částí pro sledování prodloužení. Tyto tyče byly získány z Ypsilonové zkoušky. Rozměry a tvar zkušebních tyčí jsou v souladu s ČSN 42 0316. Pro měření tahových charakteristik vzorků litin byl použit univerzální trhací stroj TIRATest 2300, který je k dispozici na KSP-FS, TU Liberci.

Součástí prováděných zkoušek bylo měření tvrdosti odlitků, tvrdost byla měřena na vzorcích litin (těliscích \varnothing 30 x 150 mm) na opracované ploše tělíska. Zde bylo měřeno 5 hodnot tvrdosti na pěti vzorcích. Zjištěné hodnoty mechanických vlastností jsou uvedeny v souhrnné tabulce 6-75.



Obr. 6 – 85 Mikrostruktura litiny EN GJS 400-18 (po modifikaci plněným profilem)
 $a_0 = 0,27$ [ppm], teplota 1416°C, leptáno – Nital 3%, zvětšení 100 x



Obr. 6 - 86 Mikrostruktura litiny EN GJS 600-3 (po modifikaci plněným profilem)
 $a_0 = 0,27$ [ppm], teplota 1410°C, leptáno – Nital 3%, zvětšení 100 x

Tabulka 6-75 Hodnoty mechanických vlastností vzorků litin

Mechanická vlastnost	Typ litiny s kuličkovým grafitem	
	EN-GJS-400-18	EN-GJS-600-3
Tvrdoost dle Brinella [HB]	186; 189; 185; 191; 186;	307; 302; 298; 305; 299;
<i>Střední hodnota:</i>	187,4 [HB]	302,2 [HB]
<i>Směrodatná odchylka:</i>	2,51 [HB]	3,83 [HB]
<i>Variační koeficient:</i>	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
Mez pevnosti v tahu R_m [MPa]	522; 525; 529; 524; 532	993; 989; 976; 962; 989
<i>Střední hodnota:</i>	526,4 [MPa]	981,8 [MPa]
<i>Směrodatná odchylka:</i>	4,04 [MPa]	12,79 [MPa]
<i>Variační koeficient:</i>	$7,67 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$
Smluvní mez kluzu R_{p0,2} [MPa]	386; 389; 392; 374; 380	795; 820; 813; 800; 824
<i>Střední hodnota:</i>	384,2 [MPa]	810,4 [MPa]
<i>Směrodatná odchylka:</i>	7,22 [MPa]	12,54 [MPa]
<i>Variační koeficient:</i>	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
Tažnost A5 [%]	6,3; 7,5; 8,0; 6,9; 7,1	3,2; 4,5; 3,1; 3,9; 4,2
<i>Střední hodnota:</i>	7,16	3,78
<i>Směrodatná odchylka:</i>	0,64	0,61
<i>Variační koeficient:</i>	$8,94 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$

6.5.5 Hodnocení dosažených výsledků

Jak vyplývá z výsledků sledování aktivity kyslíku, z obr. 6-81, s rostoucí teplotu taveniny se zvyšuje aktivita kyslíku ve všech případech metod její výroby. Nejnížší srovnatelné hodnoty aktivity kyslíku dosahuje litina vyrobená metodou SANDWICH, dále v +GF+ konvertoru a nejvyšší hodnoty vykazuje litina vyrobená na základě modifikace plněným profilem. Tak např. při metodě SANDWICH při teplotě taveniny 1440 °C je aktivita kyslíku 0,43 [ppm] u metody +GF +konvertoru je při teplotě 1440 °C hodnota aktivity kyslíku 0,37 [ppm] a nejvyšší je u metody modifikace v pánvi plněným profilem, aktivita kyslíku činí 0,46 [ppm]. Současně je třeba poznamenat, že křivka aktivity kyslíku pro plněný profil je určena deseti body, tj. v podmínkách výroby ve ŠKODA Auto, a.s. mohly být měřeny pouze v rozmezí teplot od 1479 do 1383 °C. Bohužel provozní podmínky pro stanovení aktivity kyslíku litiny pro nižší rozsah teplot to neumožňovaly. I přes tyto skutečnosti jsou dosažené výsledky aktivity kyslíku velmi cenné a pro celkovou charakteristiku výroby litiny s kuličkovým grafitem potřebné.

Slévárna ŠKODA Auto tento proces modifikace používá především z důvodu vyloučení lidského faktoru případného omylu v modifikaci vyráběné litiny. Určitou nevýhodou je skutečnost, že při modifikaci plněným profilem vzniká velmi bouřlivá reakce se světelnými efekty, jak je tomu např. při modifikaci s použitím kovovým hořčíkem. Při použití modifikace plněným profilem je nutno z hlediska bezpečnosti upravit pracoviště.

Pokud sledujeme mechanické vlastnosti obou typů litin, ze získaných výsledků je zřejmé, že oba typy litin převyšují předepsanou hodnotu meze pevnosti. Litina EN GJS 400-18 cca o 100 [MPa] a litina EN GJS 600-3 téměř o hodnotu 400 [MPa]. S ohledem na tyto skutečnosti je třeba konstatovat, že vyšší hodnoty aktivity kyslíku proti ostatním metodám výroby litiny s kuličkovým grafitem neovlivňují mechanické vlastnosti takto vyráběných litin.

7. DISKUSE VÝSLEDKŮ

Výsledky, obsažené v této doktorské práci, přináší dílčí poznatky o vlivu aktivity kyslíku na vytváření litiny s kuličkovým grafitem. Tato práce navazuje na výzkum prováděný KONEČNÝM [10], který prokázal, že množství kyslíku v tavenině je jedním důležitějších kritérií pro metalurgickou přípravu taveniny EN GJS (LKG) a současně se předpokládá, že pomocí aktivity kyslíku je možno kvalifikovaněji ovládat metalurgii, především modifikační a očkovací procesy.

Jak je z teoretické části této práce zřejmé, celkový obsah kyslíku v tavenině litiny se skládá z kyslíku vázaného v chemických sloučeninách a kyslíku volného (tzv. metalurgicky aktivního). Obsah celkového i aktivního kyslíku závisí na chemickém složení a teplotě taveniny litiny. Vázaný kyslík je přítomen především ve formě oxidů. Existence, resp. stabilita oxidů je dána zápornou hodnotou změny Gibbsovy energie příslušného oxidu. Podle stability lze oxidy seřadit od nejstabilnějšího po méně stabilní oxidy: CaO , MgO , Ce_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Al_2O_3 . Gibbsova energie všech oxidů s výjimkou CO roste s teplotou. Gibbsova energie CO naopak s teplotou klesá, to má značný technický význam. Při vysokých teplotách je uhlík schopen redukovat všechny oxidy. V této souvislosti je nutno připomenout, že oxidy působí jako krystalizační zárodky pro nukleaci grafitu. Redukce oxidů uhlíkem při výrobě litiny znamená snížení počtu krystalizačních zárodků a tím zhoršení podmínek pro tvorku grafitu. Vliv kyslíku, jak uvádí VONDRÁK [3], je i na aktivitu uhlíku. Při snížení kyslíku z roztoku se prudce zvyšuje aktivita uhlíku a tím dochází ke snížení jeho rozpustnosti v tavenině litiny. To přispívá k vyloučení uhlíku ve volné formě (grafit).

Aktivita kyslíku v litinách je podstatně nižší než u ocelí. To je způsobeno vyšší koncentrací prvků v litinách, které aktivitu kyslíku snižují. Největší vliv na změnu aktivity kyslíku v litinách mají očkovací a modifikační procesy.

Původně se u grafitických litin určoval celkový kyslík. Za normální obsah celkového kyslíku v tekutém kovu z kuplovný i z elektrické pece se uvažuje 40 až 60 [ppm] KONEČNÝ [6], někdy 20 až 40 [ppm], ojediněle až 100 [ppm].

Aktivita kyslíku v litině souvisí s přítomností prvků, které vykazují vysokou slučivost s kyslíkem jako je uhlík a křemík, dále hořčík u LKG a kovy vzácných zemin. Aktivita kyslíku u těchto litin je velmi nízká, pohybuje se v desetinách až jednotkách [ppm]. Na aktivitu kyslíku v litině má významný vliv uhlík a křemík. Oba prvky snižují rozpustnost kyslíku v tavenině a jeho aktivní koeficient. Křemík dezoxiduje litiny při nižších teplotách, při vyšších teplotách uhlík. Významná je též závislost aktivity na teplotě taveniny litiny, aktivita kyslíku s rostoucí teplotou roste, i když se chemické složení taveniny nemění.

Přídavek všech modifikačních prvků (Mg , Ca , KVZ , díky vysoké aktivitě ke kyslíku) výrazně snižuje hodnoty aktivity kyslíku v litině. V roztavené litině existuje rovnováha mezi množstvím rozpuštěného modifikátoru a kyslíku. Určení vztahu mezi množstvím rozpuštěného modifikátoru a aktivitou kyslíku by mělo umožnit sledování účinnosti modifikačního procesu pomocí měření aktivity kyslíku v tavenině litiny. Na základě výsledků prováděných experimentů, lze konstatovat že je možno predikovat tvar grafitu vyráběné litiny dle hodnoty aktivity kyslíku a teploty nemodifikované a naočkované taveniny. Toto zjištění také potvrzuje HUMMER [2] svým kritériem (pro konkrétní teplotu) a také výsledky KONEČNÉHO [6].

V poslední době byla provedena řada experimentálních prací, zahrnujících stanovení aktivit kyslíku v roztavené litině kyslíkovými koncentračními články. Tyto práce používaly koncentrační články různých konstrukcí a také metodika vyhodnocení aktivit kyslíku je u každého autora odlišná. Porovnáme-li hodnoty aktivit kyslíku stanovených u litin různými autory, zjistíme řádové rozdíly. U některých údajů o aktivitách kyslíku v litině není uvedena teplota, ke které je aktivita vztažena. Nejednotnost je i v používané terminologii, často se

můžeme v literatuře setkat s pojmy jako „obsah rozpuštěného kyslíku“, nebo „volný kyslík“, i když se zcela zřejmě v těchto případech jedná o aktivitu kyslíku, která není s obsahem rozpuštěného kyslíku totožná. Někteří autoři používají pro interpretaci aktivity kyslíku v tavenině hodnot EMN kyslíkového koncentračního článku.

Aktivita kyslíku je při konstantní teplotě v rovnováze s prvky rozpuštěnými v tavenině. U modifikované litiny je aktivita kyslíku nejvíce ovlivněna obsahem hořčíku, uhlíku a křemíku. Provedená analýza experimentálních údajů ukázala, že změna obsahu uhlíku má větší vliv na změnu aktivity kyslíku než změna obsahu křemíku. Pro obsahy Si běžné u litin a při použití provozních prostředků pro měření aktivity kyslíku je vliv Si na aktivitu kyslíku nepozorovatelný. Ve vztahu mezi aktivitou kyslíku a chemickým složením taveniny lze obsah křemíku považovat za konstantní. To neznamená, že výsledky provedených prací vliv křemíku na aktivitu kyslíku vylučují, naopak se ukázala velmi těsná závislost mezi aktivitou kyslíku a obsahem křemíku s korelací 0,76. Změna aktivity kyslíku při změně obsahu křemíku v běžném rozmezí u litin je však velmi malá a pro přesnost měření obvyklou u provozních měření obtížně zjištělná.

V současné době je možno moderními prostředky určit nejen celkový kyslík, ale i podíl kyslíku vázaný v jednotlivých oxidech. Aktivní kyslík je v tavenině v rovnováze s ostatními prvky, rozpuštěnými v tavenině, to znamená, že určení aktivity kyslíku může přinést informaci o vlastnostech souvisejících s obsahem ostatních prvků, rozpuštěných v tavenině. U litin s kuličkovým grafitem je důležitý především hořčík, který se do taveniny dosazuje v určitém přebytku. Část hořčíku je spotřebováno na odsíření a dezoxidaci taveniny a teprve zbylý hořčík rozpuštěný v tavenině ovlivňuje vylučování grafitu. Mezi aktivitou kyslíku a obsahem hořčíku rozpuštěného v tavenině existuje závislost, která umožňuje vyhodnotit účinnost modifikace pomocí změřené aktivity kyslíku.

Pro stanovení aktivity kyslíku v roztaveném železe se používá metoda měření elektromotorického napětí (EMN) na galvanickém článku, kde je pevný elektrolyt - žáruvzdorný oxid, vykazující iontovou vodivost. Součástí kyslíkového koncentračního článku je dále referenční látka se známou hodnotou aktivity kyslíku. EMN je určeno Nernstovým zákonem a závisí na parciálním tlaku (aktivitě) kyslíku v referenčním materiálu a v tavenině.

Pro měření aktivity kyslíku v grafitických litinách se používají kombinované sondy TSO-FS, výrobce Termosondy s.r.o Kladno. Současně s měřením EMN je i termočlánkem měřena teplota taveniny, z těchto údajů je vypočítána aktivita.

Jak výsledky výzkumu o aktivitě kyslíku v litinách ukázaly, při tavení je aktivita kyslíku dosti vysoká, závisí i na tavícím procesu, a po modifikaci a očkování prudce klesá. Tento pokles je důsledkem dezoxidačního účinku modifikátoru, především hořčíku. Také aktivita kyslíku je závislá na teplotě a s teplotou roste, přičemž hodnota aktivity závisí také na vsázkových surovinách a technologii tavení. Tento trend má obecný charakter, přičemž platí, že nárůst aktivity kyslíku s teplotou je při nižší teplotě nižší, než při teplotách vyšších, tj v oblasti 1550 až 1700 [°C].

Při porovnání obou typů rovnic (5.2) a (5.5), z nichž se aktivita na základě změřeného elektromotorického napětí počítá, jsou hodnoty aktivity vypočítané dle rovnice CELOX – Electro-Nite (5.2) ve většině případů vyšší než hodnoty vypočítané dle rovnice ČSAV (5.5). Čím je však vyšší teplota měřené taveniny, tím se hodnoty aktivity kyslíku vypočítané podle obou rovnic více přibližují.

Při grafickém vyhodnocení závislosti aktivity kyslíku na teplotě jednotlivých taveb lze použít i konfidenčního intervalu, jehož šířka nám potvrzuje, že měření se uskutečnilo s 95 % pravděpodobností pro danou směrodatnou odchylku. Také proložené křivky stanovenými

hodnotami aktivit bývají dosti často polynomy 2. stupně a lze je dosáhnout s využitím programu Microsoft Excel.

Pokud sledujeme výsledky aktivity kyslíku, je třeba doplnit, že více skutečnosti odpovídají hodnoty aktivit dle rovnice ČSAV (5.5), viz výrobce měřících sond, proto v této části práce jsou uvedeny jen aktivity kyslíku stanové na základě této rovnice. S ohledem na výsledky jednotlivých skupin prováděných experimentů v rámci této práce za různých podmínek, lze konstatovat následující skutečnosti:

1. Modifikátory na bázi FeNiMg, resp. Ni obsahují 4 až 6 % nebo 14 až 17 % Mg. Modifikátor VL 4 (FeNiMg) obsahuje 35 % Fe, 2 % Si, 5 % Mg a zbytek je Ni. Protože předslitina se potopí ke dnu pánve, snižuje se oxidace na hladině taveniny, rozpuštění je klidnější a využití Mg je 50 až 70 %. Nikl působí na výslednou strukturu litiny grafitotvorně, ale současně i perlitotvorně. Náklady na modifikaci jsou vyšší než při použití modifikátoru typu FeSiMg. V této předslitině je hořčík v poměrně malém množství, ale obecně platí, že při modifikaci taveniny je třeba hořčík dostat do roztoku, tj. ho roztavit v tavenině, což je nelehký metalurgický úkol (nízká teplota tání 652 °C, teplota vypařování 1107 °C a teplota taveniny bývá cca 1500 °C), proto že se hořčík prudce vypařuje, resp. zplyňuje a tlak jeho nasycených par činí cca 1 [MPa], způsobuje bouřlivou reakci – vystřikávání modifikované taveniny. Současně díky malé hustotě, cca 1740 [kg.m⁻³] než je tavenina litiny cca 7000 [kg.m⁻³] vyplouvá na hladinu a stykem se vzduchem se spaluje a hoří prudkým jasným bílým plamenem za vývinu dýmu. Vliv dalších prvků Fe a Ni na modifikaci litiny není jednoznačný, jako např. GEDEONOVÁ [54] je hodnotí jako neutrální z hlediska přímého podílu na tvorbě grafitu (globulizační prvky jsou: Mg, Ce, Ca, Li, Na, K, Be, Y). Současně uvádí, že Ni podporuje vznik Chunky grafitu.

S těmito skutečnostmi je třeba hodnotit i výsledky, které byly získány při sledování aktivit kyslíku s použitím modifikátoru VL 4. Při použití 20 [kg] SORELMETALU a 0,43 [kg] FeSi75 ve vsázce a očkováním 0,08 [kg] SUPERSEED a 0,10 [kg] Fe75 Si, (při použití 0,167 [kg] modifikátoru FeNiMg) byla zjištěna před modifikací při teplotě hodnota aktivity kyslíku 3,37 [ppm] a po modifikaci při teplotě 1403 °C, již jen hodnota aktivity kyslíku 0,40 [ppm], výpočet aktivity dle rovnice ČSAV (5.5). Tato metalurgie vedla ke vzniku 90 % kuličkového grafitu označeného VI, velikost 6 a 10 % vermikulárního grafitu. Základní hmota byla perlitická s 20 % feritu a 20 % volného cementitu. Podobná situace vzniku neúspěšné struktury byla po snížení množství SORELMETALU na 15 [kg] a s množstvím 0,57 [kg] FeSi75 ve vsázce a změnou množství očkovadla SUPERSEED na 0,06 [kg] a 0,075 [kg] FeSi75 a přidání 0,165 [kg] modifikátoru do taveniny způsobilo, že v peci byla zjištěna aktivita kyslíku 12,48 [ppm] při teplotě 1697 °C a při teplotě 1417 °C po modifikaci byla zjištěna aktivita kyslíku 0,56 [ppm], tj. o 40 % více než bylo u tavby č.I. Struktura litiny obsahovala vermikulární grafit - III, velikost 6 a malé množství lamelárního grafitu. Základní kovová hmota je feriticko-perlitická s nepravidelného rozložení. U tavby č. I byla modifikace a grafitizační očkování prováděno v pánvi. Během měření aktivity kyslíku byl zaznamenán značný pokles teploty a nebylo možno provést více měření aktivity kyslíku. Proto byl u následujících taveb zvolen jiný způsob modifikace, pomocí modifikačního zvonu. U tavby č.II po modifikaci prudce klesla hodnota aktivity kyslíku z hodnoty 12,48 na 5,16 [ppm]. To lze vysvětlit silným dezoxidačním účinkem modifikátoru dle zbytkového hořčíku (Mg_{ZBYT} je 0,01 %), což není dostačující množství pro tvorbu kuličkového grafitu.

Zvýšením modifikátoru na 0,23 [kg] za jinak stejného množství ostatních komponent, viz tavba č. III), byla po modifikaci při teplotě 1390 °C zjištěna hodnota aktivity kyslíku 0,31 [ppm]. Ve struktuře se objevil kuličkový grafit – VI, velikost 6 a matrice tvořená 80 % feritu a 20 % perlitu. Tato struktura již odpovídá LKG. Také tavby č. IV vedla ke vzniku

LKG, množství vsázkových i dalších komponent bylo stejné jako v předchozím případě, pouze se zvýšilo množství modifikátoru na 0,240 [kg]. Při teplotě 1460 °C po modifikaci byla zjištěna aktivita kyslíku 0,66 [ppm]. Struktura této litiny obsahovala kuličkový grafit s téměř feritickou maticí. Při vyloučení vlivu křemíku, kdy byla vsázka tvořena 15 [kg] SORELMETALU a bylo použito 0,240 [kg] modifikátoru (FeNiMg), byla po modifikaci při teplotě 1500 °C naměřena aktivita kyslíku 1,38 [ppm]. A to litina vykazovala typickou strukturu LKG (kuličkový grafit a feritická základní hmota). Další experimenty s výdrží na teplotě 1540 °C (cca 5 minut) při stejné vsázce byla po modifikaci při teplotě 1357 °C naměřena velmi nízká aktivita kyslíku 0,040 [ppm]. Struktura litiny obsahovala jen lokálně vyloučený kuličkový grafit. Ani další experimenty podobného charakteru nevedly k výrobě požadované LKG.

2. Modifikátory na bázi KVZ (kovů vzácných zemin) vykazují značnou afinitu (slučivost) ke kyslíku, čímž na vzduchu velmi rychle oxidují a vznikají jejich oxidy. Nejvyšší afinitu ke kyslíku má cer a lantan, jejich slučivost s kyslíkem větší, než má hliník. Za vyšších teplot se některé samy vzněcují a intenzivně hoří (jako např. europium se vzněcuje při teplotě 150 až 180 °C). Podobná je jejich slučivost se sírou. Nejvyšší afinitu v tavenině má vápník a z KVZ je to cer a lantan. Kovy vzácných zemin jsou silně dezoxidační činidla, současně jsou produkty rafinace (oxisulfidy, sulfidy) často dále okysličována materiálem vyzdívky pece, pánve, struskou nebo kyslíkem z prostředí. Sulfidy se tak postupně úplně přemění na oxisulfidy nebo vytvoří oxisulfidy, která obklopují sulfidické jádro. Ty díky své vyšší hustotě špatně vyplouvají na povrch taveniny a mohou sloužit pro heterogenní nukleaci grafitu. Stejně jako při modifikaci litiny hořčíkem, je zde i potřebný přebytek KVZ (takzvané zbytkové KVZ), nutný pro iniciaci krystalizace grafitu požadovaného tvaru. Část prvků obsažených v modifikátoru se totiž spotřebuje na rafinaci taveniny a pouze zbytek rozpuštěný v tavenině působí na krystalizaci grafitu. Vliv síry a kyslíku na modifikaci taveniny litiny je značný a vzhledem k tomu, že KVZ jsou silná rafinační a dezoxidační činidla, obsah kyslíku a síry rozpuštěných v tavenině má zásadní vliv na množství zbytkových KVZ. Současně produkty rafinačních a dezoxidačních reakcí mohou sloužit jako zárodky pro heterogenní krystalizaci grafitu. Vzhledem k tomu, že po modifikaci k dodatečnému nasíření již nedochází, má na sledování efektivního působení modifikátoru vliv kyslík, jehož obsah se může zvyšovat reoxidací taveniny. Při ní se část prvků modifikátoru spotřebuje na dostatečnou dezoxidaci taveniny, čímž jejich množství může poklesnout pod hodnotu nutnou pro úspěšnou modifikaci.

Použití KVZ v separované formě, tzn. jednotlivých čistých kovů vzácných zemin je velmi nákladné a současně se při výzkumech v hutní metalurgii ukázalo [3], že KVZ vykazují podobné vlastnosti, takže pro metalurgické využití plně postačují jejich neseparované podoby. Proto v metalurgii lze použít takzvaný směsný kov – Cer- Mischmetall (51 až 53 % Ce; 22 až 25 % La; 15 až 17 % Nd; 3 až 4 % Pr; 2 až 3 % Sm; 3% Tb; 3% Y a 5 % Fe). Protože teplota varu žádného z používaných prvků není nižší než teploty běžně dosahované při metalurgickém zpracování tekutého kovu, není ani průběh modifikace nijak bouřlivý a nevyžaduje proto žádné speciální metody ani opatření. Metoda modifikace litiny pomocí čistých KVZ se při průmyslové výrobě nepoužívá, je to především z důvodu finančního – vysoká cena KVZ, ale také z hlediska velmi silného účinku těchto modifikátorů při modifikaci. Výsledek modifikace je velmi citlivý na přesné množství modifikátoru a reprodukovatelnost výsledků modifikace je v provozních podmínkách velmi nízká. Nedostatečné množství modifikátoru nezaručí vznik kompaktního, resp. kuličkového grafitu a naopak vyšší než optimální množství modifikátoru působí velmi karbidotvorně, čímž způsobuje výskyt vyššího obsahu cementitu v matici litiny. Větší

uplatnění tento typ modifikátoru nachází při výrobě litiny s červíkovitým grafitem. V souvislosti s těmito poznatky je třeba i hodnotit získané výsledky, které se týkají sledování aktivity kyslíku v tavenině litiny modifikované směsným kovem (Mischmetalem) a posouzení shodnosti, či rozdílnosti aktivity kyslíku a_O v taveninách zpracovaných modifikátory s různým obsahem KVZ. Současně se ukázalo, že použití modifikátoru Cer-Mischmetall (je na bázi KVZ) nepřineslo očekávané výsledky při výrobě LKG. Použitím vsázky 30 [kg] SORELMETAL a 0,7 [kg] FeSi75, 0,13 [kg] očkovadla Superseed a 0,17 [kg] FeSi75 a 0,133 [kg] modifikátoru byla při teplotě 1452 [°C] zjištěna aktivita 0,83 [ppm], při teplotě 1399 [°C] aktivita činila 0,29 [ppm]. I při takto nízké hodnotě aktivity kyslíku v tavenině neodpovídala následně vzniklá struktura litině s kuličkovým grafitem. Zvýšení množství modifikátoru (na 0,163 kg) nevedlo k příznivějším podmínkám pro vznik struktury LKG. Naopak bylo zjištěno, že modifikátor stabilizuje volný cementit, proto v další části prováděných experimentů bylo jeho množství sníženo. Současně však ani zvýšení FeSi 75 ve vsázce na hodnotu 0,72 [kg] při použití 0,15 [kg] očkovadla a 0,15 [kg] FeSi 75 a 0,075 [kg] modifikátoru též nevedlo ke vzniku struktury LKG. Aktivita kyslíku této taveniny při teplotě 1393 [°C] činila 0,34 [ppm]. Jen nepatrně příznivější strukturu litiny vykazala tavba č.3 (30 kg SORELMETAL; 0,72 kg FeSi 75; 0,13 kg očkovadla Superseed a 0,17 kg FeSi 75 a 0,083 kg modifikátoru), i když při teplotě 1471 [°C] byla aktivita kyslíku vyšší, činila 1,08 [ppm] získaná struktura litiny se více přibližovala LKG. To bylo způsobeno sníženým obsahem modifikátoru, čímž byl potlačen vznik volného cementitu. Též žádnou významnější změnu nepříznivé struktury při výrobě LKG nepřineslo ani zvýšení FeSi75 ve vsázce cca na 1 [kg], i když aktivita kyslíku při teplotě 1392 °C činila 0,34 [ppm], nebyl dosažen kuličkový grafit. Výsledky těchto experimentů ukázaly, že aktivita kyslíku je závislá na množství přidávaných KVZ do taveniny. Větší množství KVZ (na 30 kg SORELMETALU 0,133 kg modifikátoru) neoxiduje taveninu na požadované nízké hodnoty aktivity kyslíku v poměrně krátkém čase, avšak silné karbidické účinky KVZ nevedou k vytvoření struktury LKG.

3. Modifikace plněným profilem je velmi účinná při velkosériové výrobě litiny. S tím také souvisí i měření aktivity kyslíku, které v podmínkách výroby ve ŠKODA Auto, a.s. mohlo být provedeno pouze v rozmezí teplot od 1479 do 1383 °C (čímž bylo získáno jen deset hodnot). Bohužel provozní podmínky pro stanovení aktivity kyslíku litiny pro nižší rozsah teplot to neumožňovaly. I přes tyto skutečnosti jsou dosažené výsledky aktivity kyslíku velmi cenné a pro celkovou charakteristiku výroby litiny s kuličkovým grafitem potřebné. Hodnoty aktivit kyslíku jsou pro teplotní interval od 1479 [°C] do 1410 [°C] od 0,84 [ppm] do 0,34 [ppm]. Tyto hodnoty aktivit kyslíku jsou pro vyráběnou litinu, EN-GJS-400-18 modifikovanou plněným profilem příznivé, neboť struktura této litiny je odpovídá požadavkům. Podobné výsledky aktivity kyslíku jsou zřejmé i z výroby litiny EN-GJS-600-3 i v tomto případě aktivity kyslíku se pohybují pro teplotní interval 1448 až 1383 [°C] od 0,41 [ppm] do 0,16 [ppm]. Současně je nutno poznamenat, že slévárna ŠKODA Auto tento proces modifikace používá především z důvodu vyloučení lidského faktoru případného omylu v modifikaci vyráběné litiny. Určitou nevýhodou je skutečnost, že při modifikaci plněným profilem vzniká velmi bouřlivá reakce se světelnými efekty, jak je tomu např. při modifikaci s použitím kovovým hořčíkem. Při použití modifikace plněným profilem je nutno z hlediska bezpečnosti upravit pracoviště.

Pokud sledujeme mechanické vlastnosti obou typů litin, ze získaných výsledků je zřejmé, že oba typy litin převyšují předepsanou hodnotu meze pevnosti. Litina EN GJS 400-18 cca o 100 [MPa] a litina EN GJS 600-3 téměř o hodnotu 400 [MPa]. S ohledem na tyto skutečnosti je třeba konstatovat, že vyšší hodnoty aktivity kyslíku proti ostatním metodám výroby litiny s kuličkovým grafitem neovlivňují mechanické vlastnosti takto vyráběných litin.

4. Z hodnocení vlivu aktivity kyslíku na homogenitu LKG a sledováním souvislost mezi aktivitou kyslíku a účinností modifikačního procesu s ohledem použití různého množství okují přidávaných do vsázky. Vsázka byla tvořena 20 kg SORELMETEL, 0,25 kg FeSi 75; dále bylo použito očkovadlo 0,156 [kg] FeSi75 a 0,03 [kg] Superseed; 0,33 [kg] modifikátoru COMPACTMAG, množství okují bylo od 0,05 [kg] do 0,2 [kg], v tavbě č. 8 bylo použito 0,05 [kg] okují, také nebyly okuje použité vůbec. Na základě dosažených výsledků, lze vyslovit tyto skutečnosti. Ze získaných hodnot sledované aktivity kyslíku je patrné, že přidání malého množství okují do taveniny nevedlo k výraznému zvyšování celkového množství kyslíku v tavenině vyráběné litiny. Dle teoretického předpokladu, by měly okuje zvyšovat množství celkového kyslíku v tavenině litiny s kuličkovým grafitem. Kyslík by se měl při sekundárním metalurgickém zpracování taveniny vázat na hořčík, (viz Ellinghamův diagram, obr. 3-2), křemík a další prvky. Produkty těchto reakcí by měly ovlivňovat množství grafitizačních zárodků pro tvorbu kuličkového grafitu.

Celkový kyslík se před modifikací pohybuje od 23 do 44 [ppm], po modifikaci se pohybuje v rozmezí od 13 do 55 [ppm]. U tavby č. 2, č. 3, č. 7 a č. 8 se zvyšuje, u ostatních taveb vzrůstá. U tavby č. 8 (přidání 0,05 kg okují přímo do modifikační pánve), dochází k nárůstu celkového množství kyslíku o 100 % proti množství celkového kyslíku před modifikací. Hodnoty aktivity kyslíku závisí na teplotě, s rostoucí teplotou vzrůstají. Před modifikací nejvyšší aktivita kyslíku byla zjištěna při teplotě 1616 °C, která činí 10,1 [ppm] bez ohledu, že se do pece přidalo 0,05 [kg] vysušených ocelových okují. Nejnižší při teplotě 1530°C, která je 4,24 [ppm], tj. u tavby č. 7. Výrazně vyšší hodnoty aktivity kyslíku vykazuje tavba č. 8, (přidání 0,05 kg okují do pánve) při teplotě 1650 °C je aktivita 15,5 [ppm]. Po modifikaci jsou aktivity kyslíku výrazně nižší, pohybují se od 0,06 [ppm] při teplotě 1357 °C do 0,44 [ppm] při teplotě 1440 °C. Také poměrně vyšší hodnotu aktivity kyslíku vykazuje tavenina litiny tavby č. 8, po modifikaci při teplotě 1390 °C, 0,22 [ppm].

Pokud sledujeme strukturu litiny, jde o litinu perliticko-feritickou s pravidelně zrnitým grafitem s velikostí od 30 do 120 [μm]. Struktura litiny z tavby č. 7 (0,15 kg okují přidávaných do pece) je od ostatních odlišná, je tvořena malým množstvím kuličkového grafitu s výrazným podílem volného cementitu, struktura odpovídá značení dle ČSN 42046130%VI6+70%V6-P15-F15-C40-Cv 6000, s podílem 30 globulí na [mm²].

Mechanické vlastnosti litiny odpovídají litině EN EN GJS 400-18, která odpovídá bývalému značení litiny dle ČSN 42 2304 nebo bývalému německému značení GGG 40.

Podobné experimenty byly provedeny za účel zjištění vlivu oxidace v důsledku přidání okují. K tomuto účelu byla použita vsázka (20 kg SORELMETEL, 0,25 kg FeSi 75; dále bylo použito očkovadlo 0,156 [kg] FeSi75 a 0,08 [kg] Superseed; 0,33 [kg] modifikátoru COMPACTMAG) s množstvím 0,16 až 0,18 [kg] okují přidávaných na povrch taveny do pece. V druhé etapě experimentů byly okuje v množství 0,05 až 0,16 [kg] přidávány do modifikační pánve, před nalitím do pánve tavenina byla ohřátá na teplotu 1650 [°C] a na této teplotě udržována po dobu 20 minut. To bylo z důvodu redukce oxidů uhlíkem, a tím snížení celkového kyslíku. Aktivity kyslíku vykazovaly před modifikací hodnoty od 3,50 [ppm] při teplotě 1476 °C, přidáno do taveniny 0,17 kg okují do 8,70 [ppm] při teplotě 1608 [°C], přidáno do taveniny 0,19 kg okují. Pouze aktivita kyslíku při teplotě taveniny 1597 °C, přidáno do taveniny 0,16 kg okují, vykazovala 9,57 [ppm]. U tavba č. VII (bez přidání okují do taveniny v pánvi) byla při teplotě taveniny 1580 °C aktivita kyslíku 7,80 [ppm].

Po modifikaci taveniny byly zjištěny podstatně nižší hodnoty aktivity kyslíku. U experimentů 1. etapy (okuje přidávané do taveniny v peci) hodnoty aktivity kyslíku nepřekročily 0,25 [ppm] při teplotě taveniny 1347 °C (tavba č. III). Při teplotě 1314°C aktivita kyslíku činila 0,05 [ppm] (tavba č. V). Podobné hodnoty aktivity kyslíku vykazovala 2. etapa experimentů. Při teplotě 1332 [°C] (tavba č. XI) aktivita kyslíku byla 0,04 [ppm]. Při teplotě 1407 [°C] byla aktivita kyslíku 0,20 [ppm]. S ohledem na skutečnost, že aktivita

kyslíku závisí na teplotě, proto byly pro možnost porovnání aktivity kyslíku přepočteny na teplotu 1400 °C a na teplotu 1550 °C, vypočítáno dle rovnice ČSAV (5.5). Hodnoty aktivit kyslíku (a_o) pro teplotu 1400 [°C] jsou pro 1. etapu experimentů od 0,25 [ppm] do 0,40 [ppm] a pro 2. etapu experimentů od 0,14 [ppm] (tavba č. VII – bez okují) do 0,30 [ppm]. Pro teplotu 1550 °C hodnoty přepočítané aktivity kyslíku jsou pro 1. etapu experimentů od 3,9 [ppm] do 7,1 [ppm]. Pro tavbu č. VII (nebyly použity okuje do taveniny) aktivita kyslíku činí 5,6 [ppm]. V této souvislosti je třeba dodat, že mikrostruktura sledované litiny vykazuje u všech taveb kuličkový grafit. VI 6, u 1. etapy experimentů byla celková mikrostruktura tvořena 70 % nebo 45 % perlitu. Mikrostruktura VI 6 – P70 byla zjištěna u tavby č. I, mikrostruktura VI 6 – P45 u taveb II až IV. Mikrostruktura litiny, která byla vyrobená v 2. etapě experimentů vykazovala u všech taveb označení VI 6 – P45, pouze výjimku tvořila tavba č. VII, která vykazuje strukturu s označením VI 6 P70-C10 Cv 6000, jak je z obr. 6-36 patrné ve struktuře se nachází cca 10 % eutektického cementitu. Sledováním pevností v tahu byly zjištěny střední hodnoty R_m , vždy ze tří sledovaných vzorků zkušebních tyčí. Při 1. etapě experimentů se hodnoty pevnosti v tahu pohybovaly od 396 [MPa], tavba č. IV do 470 [MPa], tavba č. I. Při 2. etapě experimentů byly zjištěny tyto hodnoty od 421 [MPa], tavba č. VI do 448 [MPa], tavba č. X. Také hodnoty tažnosti A_5 nevykazovaly značné rozdíly. Při 1. etapě experimentů se pohybovaly od 14 do 22 [%] a při 2. etapě od 19 do 26 [%], nejvyšší hodnota byla zjištěna u tavby č. VI. Dá se konstatovat, že tato část práce nejvíce přispěla k poznatkům souvisejících nejen s aktivitou kyslíku, ale také se vznikem struktury LKG.

5. Jak vyplývá ze všech výsledků sledování aktivity kyslíku v tavenině litiny LKG, s rostoucí teplotou taveniny se zvyšuje aktivita kyslíku ve všech případech metod její výroby. Nejnížší srovnatelné hodnoty aktivity kyslíku dosahuje litina vyrobená metodou SANDWICH, dále v +GF+ konvertoru a nejvyšší hodnoty vykazuje litina vyrobená na základě modifikace plněným profilem. Tak např. při metodě SANDWICH při teplotě taveniny 1440 °C je aktivita kyslíku 0,43 [ppm] u metody +GF +konvertoru je při teplotě 1440 °C hodnota aktivity kyslíku 0,37 [ppm] a nejvyšší je u metody modifikace v pánvi plněným profilem, aktivita kyslíku činí 0,46 [ppm].

6. Sledováním souvislosti mezi aktivitou kyslíku a výskytem staženin při použití různého množství okují bylo zjištěno, že po modifikaci taveniny celková poměrná nehomogenita klesá se zvyšující se aktivitou kyslíku. Aktivita kyslíku závisí na obsahu rozpuštěného kyslíku, na obsahu ostatních prvků rozpuštěných v tavenině a na teplotě.

a) Vliv kyslíku na homogenitu zkušebních odlitků dle Wittmosera – okuje přidávány do pece na povrch taveniny. Zkušební tavby pro výrobu odlitků podle Wittmosera (odlíváno z důvodu pevnosti do formy z CT směsi) potvrdily závislost aktivity kyslíku na teplotě. Proto v tomto případě byla využita možnost přepočtu aktivit kyslíku na teplotu 1400 [°C]. Ze získaných výsledků celkové poměrné nehomogenity odlitku na teplotě po modifikaci taveniny i po přidání okují je patrná minimální změna hodnot aktivity. Hodnoty aktivity (a_o) se pohybovaly od 0,25 do 0,29 [ppm]. Ze získaných výsledků je také patrný nízký obsah rozpuštěného kyslíku i přes dodávané okuje do taveniny. Jako měřítko tendence k tvorbě staženin v odlitku byla zvolena celková poměrná nehomogenita. Ze získaných výsledků je patrné, že se zvyšující se aktivitou kyslíku klesá poměrná nehomogenita odlitků.

b) Vliv kyslíku na homogenitu zkušebních odlitků dle Hummera - okuje přidávány do pece na povrch taveniny. Zkušební odlitky podle Hummera (odlíváno do formy ze syrové bentonitové směsi). Zde se projevil vliv nižší pevnosti formy. Z toho vyplývá, že při zjišťování vlivu kyslíku na schopnost napájení odlitku musíme brát v úvahu vliv

předsmršťovacího roztažení a metalostatického tlaku na dutinu formy. Stejně jako v části a) byla sledována závislost celkové poměrné nehomogenity odlitku na aktivitě kyslíku po modifikaci. Závislost je zpracována pro různé hodnoty M_{KR}/M_G a tím různé schopnosti napájení odlitku. Z výsledků je patrné, že při nižší aktivitě kyslíku 0,14 až 0,17 [ppm] je celková poměrná nehomogenita odlitku v rozmezí do 1 [%]. S rostoucí aktivitou kyslíku poměrná nehomogenita odlitku klesá. Schopnost napájení odlitku na to nemá výrazný vliv.

c) Vliv kyslíku na homogenitu zkušebních odlitků dle Wittmosera – okuje přidávány do modifikační pánve mezi očkovadlo a modifikátor. Zkušební tavby pro výrobu odlitků podle Wittmosera (odlíváno z důvodu pevnosti do formy z CT směsi) potvrdily závislost aktivity kyslíku na teplotě. Ze získaných výsledků jsou zřejmé nízké hodnoty celkové poměrné nehomogenity odlitků. Se zvyšující se aktivitou kyslíku je patrný mírný pokles poměrné nehomogenity.

d) Vliv kyslíku na homogenitu zkušebních odlitků dle Hummera - okuje přidávány do modifikační pánve. Zkušební odlitky podle Hummera byly odlévány do formy z CT směsi (z důvodu zvýšení pevnosti formy). Přidání okujů do pánve mělo vliv na snížení celkové poměrné nehomogenity odlitků. Ta se pohybovala v rozmezí 0,3 až 0,5 [%].

Při porovnání celkové poměrné nehomogenity odlitků podle Hummera v závislosti na aktivitě kyslíku, je možno konstatovat následující. I když byla naměřena aktivita kyslíku v tavenině od 0,15 až 0,17 [ppm] je celková poměrná nehomogenita různá, podle toho kam se okuje přidávaly. Podle závěrů [7], jestliže byly okuje dávány do pece, je celková poměrná nehomogenita odlitku je o řád vyšší (2 až 4 %) než když byly okuje přidávány do pánve (0,2 až 0,4 %).

Při těchto experimentech nebyla zjištěna výrazná souvislost mezi aktivitou kyslíku a pevností v tahu. U taveb, kdy byly přidány okuje do modifikační pánve bylo patrné snížení meze pevnosti v tahu se zvyšující se aktivitou kyslíku. Pokles pevnosti může být spojen s nižší účinností modifikace při vyšších aktivitách kyslíku. Současně bylo zjištěno, že čím je nižší aktivita kyslíku, tím je efektivnější modifikace. Při nižší aktivitě kyslíku je vyšší hodnota celkové poměrné nehomogenity odlitků.

Byla sledována mírná tendence k tvoření staženin při nižších aktivitách kyslíku. Z vlivu kyslíku na schopnost napájení odlitku z nálitku je zřejmé, že schopnost napájení je lepší u odlitků z taveb, kde byly přidány okuje do taveniny.

Závěrem této části je nutno ještě konstatovat, že experimenty s litinou s kuličkovým grafitem jsou velmi náročné, jak na odborné znalosti, tak na fyzickou přípravu a manuální zručnost. Současně je třeba dbát na bezpečnost prováděných experimentů, především při měření aktivity kyslíku.

8. PŘÍSPĚVEK K VLIVU KYSLÍKU NA KRYSTALIZACI LITINY S KULIČKOVÝM GRAFITEM

Jak je obecně známo, tuhnutí litiny s kuličkovým grafitem probíhá s určitým podchlazením, tak, že eutektická krystalizace probíhá při teplotě, která je asi o 10 °C nižší než je u litiny s lupínkovým grafitem. Eutektická krystalizace litiny s kuličkovým grafitem je poměrně v porovnání s litinou s lupínkovým grafitem delší. To je především proto, že zrna grafitu nerostou přímo v kontaktu s taveninou, ale vyrůstají obklopené obálkou austenitu, přes který difundují atomy uhlíku ke grafitovému centru. Často se předpokládá spirálovitý růst grafitu na základě sbalování lamel, rostoucích ve směru „a“. Např. MINKOFF a jiní autoři předpokládají, že na mezifázovém rozhraní se koncentrují modifikační prvky (hořčík a cer) a upřednostňují růst grafitu ve směru „c“. Je dále pravděpodobné, že se při vzniku zrna grafitu uplatňuje i vliv oxidů, např. jiných sloučenin hořčíku, které vznikají v tavenině a působí jako krystalizační zárodky grafitu.

Při eutektické krystalizaci kuličkovitého grafitu se vylučuje vznikající *austenit* na zrnech grafitu jako obálka a izoluje ho od taveniny. Proto růst kuličkového grafitu probíhá pomaleji než růst lupínků.

Vznik kuličkového grafitu lze při tuhnutí LKG považovat za zvláštní případ tuhnutí *grafitického eutektika*, který je daný změnou fyzikálně-chemického stavu taveniny ve srovnání se stavem, při kterém se vylučuje z taveniny lupínkový grafit. Grafit obecně krystalizuje v šesterečné krystalické soustavě a jeho elementární buňka je charakteristická značným poměrem délek os c:a, avšak při krystalizaci lupínkového grafitu převládá růst v základní rovině buňky (tj. ve směru osy a) a ve směru výšky šestihranu (tj. ve směru osy c) je růst pomalejší. Má-li se grafit při krystalizaci vylučovat ve tvaru více či méně dokonalých kulovitých (kuličkových) zrn, musí být podmínky krystalizace takové, aby došlo ke zpomalení růstu grafitu ve směru podélné osy (a) a ke zrychlení růstu ve směru osy (c), musí se upravit poměr rychlostí růstu grafitu v obou osách.

Jak je obecně známo, proces, který způsobuje vylučování grafitu ve formě globulí se nazývá tzv. *modifikace* taveniny litiny. K tomu přispívá modifikační činidlo, resp. modifikátor (povrchově aktivní látka), kterým je např. hořčík, cer, popř. kovy vzácných zemin. Použije-li se hořčík, je nutné, aby tavenina obsahovala cca 3,6 až 4,0 % uhlíku a velmi nízkém obsahu síry cca 0,02 %. Mechanismus vzniku tohoto typu grafitu není doposud jednoznačně vysvětlen a existuje celá řada teorií (hypotéz) objasňující tento problém.

Hypotézy vzniku kuličkového grafitu

Otázka vzniku zrnitého grafitu je v současné době předmětem výzkumu, jsou uváděny některé hypotézy, které hovoří o vzniku kuličkového grafitu.

1. Hypotéza obalu austenitu - částice grafitu obrůstají kompaktním obalem austenitu a rostou bez styku s taveninou. Současně s růstem grafitu roste i austenitický obal a eutektická přeměna končí úplným rozpadem taveniny na směs austenitu se zrnitým grafitem. Příčina difúze uhlíku z taveniny ke grafitu přes austenit se dá vysvětlit koncentračním spádem uhlíku v austenitické obálce. Venkovní okraj obálky, který je ve styku s taveninou, má vyšší obsah uhlíku, který odpovídá diagramu Fe-C. Vnitřní okraje budou mít nižší obsah uhlíku, odpovídající bod x, tj. rovnováze austenitu s grafitem. V důsledku tohoto koncentračního spádu x-y probíhá difúze atomů uhlíku austenitu a krystalizace grafitu tak dlouho, než ztuhne všechna tavenina. Rychlost růstu a tvar grafitu není podmíněný rychlostí difúze uhlíku, ale odvodem atomů železa z prostoru, kde se vylučuje grafit. Odvod atomů železa se uskutečňuje samodifúzí pomocí vakantních míst.

2. Hypotéza na základě zárodků – vysvětluje tvorbu kuličkového grafitu grafitovým rozvětvením, resp. povrchovou energií. Tato hypotéza vychází z toho, že určitý typ cizích částic (především vázaných s globulizačními prvky) působí jako zárodky pro růst grafitu stejnou rychlostí ve všech směrech. Tak se zabezpečuje tvorba globulitů. Hlavním nedostatkem této hypotézy jsou chybějící metalografické důkazy, neboť tato teorie neumí vysvětlit polykrystalickou strukturu grafitu.

3. Hypotéza na základě rozvětvených dendritů – předpokládá se, že růst grafitových sferolitů. Když je rozvětvení malé, vytváří se lamelární grafit. Když je početnost rozvětvení v důsledku přítomnosti globulizačních prvků velká vytváří se kuličkový grafit. Ani tato hypotéza není schopná vysvětlit polykrystalickou strukturu lamelárního grafitu.

4. Hypotéza bublinové teorie – vysvětluje polykrystalickou stavbu grafitu, má málo stoupenců, ale je schopná vysvětlit polykrystalickou stavbu grafitu i ostatní zvláštnosti krystalizace litiny kuličkovým grafitem. Teorie je založena na přítomnosti bublinek CO, které vznikají při reakci $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. K této reakci dochází těsně pod teplotou tuhnutí. Žádná z těchto hypotéz nenašla jednoznačnou podporu.

Dále lze konstatovat, že pro účinné očkování je určité množství kyslíku v tavenině litiny potřebné. Protože vliv očkovacích aktivních látek jako je např. Ca, Ba, Sr, Zr, Al spočívá v tvorbě stabilních oxidů, které působí jako krystalizátory při vylučování SiO_2 . Je všeobecně známo, že oxidy působí jako krystalizační zárodky pro nukleaci grafitu [11, 35]. Grafit nejnádhleji krystalizuje na částicích SiO_2 a La_2O_3 [28]. Při zvyšování obsahu kyslíku má kyslík nejprve grafitizační účinek (je vysvětlován působením oxidů, převážně SiO_2 , jako grafitizačních zárodků), avšak při dalším zvyšování obsahu kyslíku je jeho účinek karbidotvorný [55]. Nukleace SiO_2 je heterogenní, jako nukleační zárodky pro SiO_2 slouží oxidy prvků s vyšší afinitou ke kyslíku (Al, Ca, Ba, Ce) [11]. Při vyšších teplotách může být SiO_2 i stabilnější oxidy redukován uhlíkem. Redukce oxidů uhlíkem znamená snížení počtu krystalizačních zárodků a tedy zhoršení grafitizačních schopností litiny [11, 19, 29, 34]. S redukcí oxidů uhlíkem je spojen i pokles celkového obsahu kyslíku v litině při zvyšování teploty [29].

V [17] je vliv kyslíku na grafitizaci vysvětlován nejen působením oxidů jako grafitizačních zárodků, ale autor upozorňuje i na vliv kyslíku na aktivitu uhlíku. Při odstranění kyslíku z roztoku (např. jeho vazbou na oxidy) se prudce zvyšuje aktivita uhlíku a tím dochází ke snížení jeho rozpustnosti.

Při zpracování litiny modifikátory s globulizačními účinky hořčíku dochází ke snižování obsahu kyslíku a síry. Z toho vyplývá velmi významný vliv kyslíku v tavenině modifikovaných litin. Kyslík svou aktivitou v tavenině litiny významným způsobem ovlivňuje efektivnost modifikačního a očkovacího procesu.

Z modifikačního hlediska má velký význam především hořčík, který se do taveniny dosazuje v určitém přebytku. Současně je třeba připomenout velkou afinitu hořčíku ke kyslíku a k síře, z tohoto důvodu část hořčíku se spotřebovává na dezoxidaci taveniny a odsíření, teprve zbylý hořčík rozpuštěný v tavenině ovlivňuje vylučování grafitu. Mezi aktivitou kyslíku a obsahem hořčíku rozpuštěného v tavenině existuje závislost, která umožňuje vyhodnotit účinnost modifikace pomocí změření aktivity kyslíku.

Při použití hořčíku pro modifikační účely, z výše uvedených důvodů, dochází ke snižování obsahu kyslíku a síry a tím i ke snížení povrchového napětí na mezifázovém rozhraní (zárodek grafitu – tavenina). Následující grafitizační očkování vytváří velký počet submikroskopických částic oxidů aktivních očkovacích látek. Současně se zmenšuje sklon grafitu ke krystalizaci ve formě vnitřních obálek v bublinách CO. Grafit roste spirálovým směrem od povrchu do centra bubliny. Po zaplnění bubliny grafitem je konečný tvar grafitu ve tvaru kuliček.

Výše uvedené názory na mechanismus vzniku kuličkového grafitu nebyly zatím plně prokázány. Všechny tyto teorie však uznávají důležitou úlohu kyslíku a síry rozpuštěných v tavenině litiny jako povrchově aktivních prvků výrazně ovlivňujících růst grafitu [18, 20, 21, 25]. Za přítomnosti jistých povrchově aktivních látek jako např. S a O roste grafit vlivem své krystalografické modifikace ve tvaru lupínků. Po přidání modifikátoru však roste rychleji ve směru kolmém na základní rovinu. Modifikátor ovlivňuje růst grafitu jednak odstraněním rozpuštěných povrchově aktivních látek (hlavně síra a kyslík), jednak adsorpcí modifikátoru na bočních rovinách grafitového krystalu [23]. Zárodek kuličkového grafitu roste přímo z taveniny, po určité době je však obalen austenitovou obálkou a transport uhlíku k rostoucí částici grafitu probíhá difuzí skrz austenitovou obálku. Některé práce předpokládají existenci kanálků v austenitové obálce ve kterých je přítomna tekutá fáze a transport uhlíku probíhá skrz tyto kanálky [17].

SUN [34] upřesňuje růst kuličkového grafitu na základě modifikátoru přidaného do taveniny litiny. Dále konstatuje, že za přítomnosti jistých povrchově aktivních látek jako např. S a O roste grafit vlivem své krystalografické modifikace ve tvaru lupínků. Po přidání modifikátoru však roste rychleji ve směru kolmém na základní rovinu. Modifikátor ovlivňuje růst grafitu jednak odstraněním rozpuštěných povrchově aktivních látek (hlavně síra a kyslík), jednak adsorpcí modifikátoru na bočních rovinách grafitového krystalu. Zárodek kuličkového grafitu roste přímo z taveniny, po určité době je však obalen vrstvou (obálkou) austenitu a transport uhlíku k rostoucí částici grafitu probíhá difuzí přes obálku austenitu.

Významný vliv kyslíku a síry při tvorbě kuličkového grafitu byl prokázán při vakuovém tavení litiny s nízkým obsahem Si, která měla tendenci ke tvorbě kuličkového grafitu i bez přítomnosti modifikačních prvků. Tato tendence byla zřejmě způsobena odstraněním povrchově aktivních prvků a zvýšením povrchového napětí tekutého kovu. Povrchové napětí roztavené litiny vzroste po modifikaci o 30 – 50%. Navíc vazba mezi základními rovinami grafitového krystalu je velmi slabá, což může vést k tomu, že krystal se raději snaží zachovat minimální povrch, než dodržet krystalografický směr [20].

9. ZÁVĚR

Vzhledem k rostoucím nárokům na kvalitu výroby LKG se neustále vyvíjí nové postupy kontroly taveniny pro zaručení výroby odlitků vysoké kvality. Jako jeden z účinných postupů se jeví metoda měření aktivity kyslíku (a_0) v tavenině litiny. Současné znalosti o chování kyslíku v tavenině litiny umožňují predikci vzniku určitého tvaru grafitu. Při výrobě LKG je snaha provádět kontrolu modifikačního procesu a sledování souvislosti mezi hodnotami zjištěné aktivity kyslíku a výslednou strukturou litiny. Z výsledků prováděných experimentů, lze vyslovit tyto dílčí skutečnosti:

1. Teplota taveniny litiny má značný vliv na množství kyslíku, aktivita roste s teplotou, ale souvisí i s použitými vsázkovými surovinami a technologií tavení. S rostoucí teplotou tavenina výrazně oxiduje a tím se zvyšuje aktivita kyslíku. Při narůstající aktivitě kyslíku v tavenině klesá využití modifikátoru, který se v převážné míře podílí na dezoxidaci taveniny a současně tím klesá jeho množství potřebného pro tvorbu kuličkového grafitu.

2. Při použití modifikátoru VL4 (FeNiMg) nejpriznivější vsázka pro výrobu LKG byla 15 [kg] SORELMETAL, k tomuto množství je třeba 3,8 [hmot. %] FeSi 75 do vsázky, 0,4 [hmot. %] SUPERSEED 75, 0,5 [hmot. %] očkovadla FeSi 75 a 1,73 [hmot. %] modifikátoru. Po modifikaci při teplotě 1482 [°C] byla stanovena aktivita kyslíku 0,74 [ppm], struktura litiny je feriticko – perlitická, označení VI6-P1-P20 –Fe80. Také příznivá struktura LKG byla získána při použití stejného množství těchto surovin, ale s vyšším množstvím modifikátoru (1,6 %). Po modifikaci aktivita kyslíku činila 0,66 [ppm] při teplotě 1460 [°C]. Struktura litiny byla téměř feritická, označení VI7-P1-P6-Fe94.

Při sledování vlivu křemíku na dezoxidaci taveniny a sní spojenou hodnotou aktivity kyslíku je možno konstatovat, že vyloučení vlivu křemíku v tavenině způsobuje (za srovnatelného množství surovin) při teplotě nad 1650 [°C] až nárůst hodnoty aktivity kyslíku o 153 [%]. Z uvedených výsledků je patrný značný vliv křemíku na dezoxidaci taveniny při teplotách okolo 1500 [°C]. Současně bylo prokázáno, že doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku v závislosti na teplotě při použití modifikátoru na bázi Mg se dají považovat za dostatečné kritérium pro vznik kuličkového grafitu i pro modifikátor VL4 (FeNiMg).

3. Při použití modifikátoru COMPACTMAG (SiMgCaKVZ) a intenzivní oxidace taveniny (na základě přidání okují) bylo prokázáno, že při použití 20 [kg] SORELMETAL a 1,25 hmot. [hmot. %] FeSi 75 ve vsázce, k tomu bylo použito 0,76 [hmot. %] očkovadla FeSi 75 a 0,15 [hmot. %] SPERSEED a 1,65 [hmot. %] modifikátoru. Přidávání okují do pece od 0,25 [hmot. %] do 0,75 [hmot. %] vedlo po modifikaci k velmi nízké aktivitě kyslíku od 0,16 do 0,18 [ppm] při přepočtu na teplotu taveniny 1400 [°C]. Struktura sledované litiny byla feriticko perlitická. Přidání 1 [%] okují do pece přispělo po modifikaci k vyšší aktivitě kyslíku, tj. 0,29 [ppm] a struktura litiny obsahovala již vyšší množství volného cementitu a malé množství kuličkového grafitu. Při použití 0,4 [%] SUPERSEED a přidání malého množství okují (0,8 až 0,95 [hmot. %]) do pece přispělo po modifikaci k nízkým hodnotám aktivity kyslíku (a_0) 0,05 až 0,25 [ppm] pro teplotu taveniny 1310 až 1347 [°C]. Pro přepočet na teplotu 1400 [°C] to jsou hodnoty aktivity kyslíku od 0,25 do 0,40 [ppm]. Struktura litiny je feriticko-perlitická s označením VI6-P70 a VI6-P45. Podobné výsledky byly zjištěny také na základě přidávání okují do pánve od 0,25 do 0,80 [%]. Pro teploty od 1332 do 1407 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku (a_0) 0,04 až 0,24 [ppm]. Po přepočtu na teplotu 1400 [°C] je aktivita kyslíku od 0,14 do 0,30 [ppm]. Hodnota 0,14 [ppm] byla zjištěna u experimentu bez přidání okují do pánve. Struktura této litiny obsahovala vedle kuličkového grafitu i volný cementit. V ostatních případech struktura litiny obsahovala kuličkový grafit a feriticko perlitickou matici, označení VI6-P45.

4. Homogenita odlitku byla sledována prostřednictvím poměrné nehomogenity odlitku na základě přidávání okují do taveniny (do pece nebo do modifikační pánve). Výsledky ukázaly na mírný pokles nehomogenity se zvyšující se aktivitou kyslíku. Pro hodnoty aktivity kyslíku (okuje přidány do pece) po modifikaci taveniny 0,14 až 0,17 [ppm] byla zjištěna nejvyšší poměrná nehomogenita odlitku cca 1 [%].

5. Provedené experimenty s použitím modifikačního činidla na bázi KVZ (Cer-Mischmetall), dále bylo použito ve vsázce 30 [kg] SORELMETAL a 2,3 [hmot. %] FeSi75. Dále 0,43 [hmot. %], očkovačla SUPERSEED a 0,57 [hmot. %] FeSi 75 a různá množství modifikátoru (od 0,47 do 0,15 [hmot. %]). KVZ ukazují silný dezoxidační účinek KVZ, ale také na sklon takto modifikované litiny k tvorbě karbidů. Současně i na vysoké nároky na grafitizační očkování. U provedených taveb lze vyslovit vysokou citlivost litiny na přidávané množství KVZ do taveniny. Při vyšších množstvích KVZ vznikají ve struktuře karbidy, při nižších množstvích vzniká nedokonale zrnitý a červíkovitý grafit. Dále se ukázalo, že doposud naměřené hodnoty aktivit kyslíku u litin modifikovaných modifikátory na bázi Mg je možno použít jako dostačující kritérium pro posouzení vzniku kuličkového grafitu i pro použití modifikátoru na bázi čistých KVZ. Pro přípravu taveniny LKG je možno použít těchto surovin na vsázku 15 [kg] SORELMETAL, k tomuto množství 3,5 [hmot. %] FeSi 75 do vsázky, 0,5 [hmot. %] očkovačla SUPERSEED 75 a 0,5 [hmot. %] FeSi 75 a 0,28 [hmot. %] modifikátoru v nepatrných hmotnostních obměnách nevedlo k výrobě LKG.

Žádná hodnota zjištěné aktivity kyslíku stanovená na základě těchto experimentů se nepohybuje v oblasti vzniku kuličkového grafitu podle KONEČNÉHO [10].

6. Modifikace plněným profilem lze provádět při průmyslové výrobě LKG, např. pro výrobu EN – GJS – 400-18 a EN – GJS – 600 – 3. Ve firmě ŠKODA-Auto bylo pro výrobu EN-GJS-400-18 použito 30 [hmot. %] baget ocelářských plechů, 30 [hmot. %] litinového vratu, 35 [hmot. %] surového železa, 5 [hmot. %] nauličovačla, 0,3 [hmot. %] očkovačlo VP216 SKW a 18 [hmot. %] modifikátoru ve formě plněného profilu – typ M37 809. Zjištěné hodnoty aktivit závisí na teplotě taveniny. Při teplotě 1386 [°C] byla zjištěna hodnota aktivity kyslíku 0,28 [ppm]. Při výrobě litiny EN – GJS – 600 – 3 bylo použito 50 [hmot. %] baget ocelářských plechů, 30 [hmot. %] litinového vratu, 10 [hmot. %] surového železa, 10 [hmot. %] nauličovačla, 0,3 [hmot. %] očkovačlo VP216 SKW a 18 [hmot. %] modifikátoru ve formě plněného profilu – typ M37 809. Při teplotě 1383 [°C] byla zjištěna aktivita kyslíku 0,16 [ppm]. Naměřené hodnoty aktivit kyslíku v souvislosti s příslušnou teplotou u obou typů litin se pohybují ve vyšších hodnotách, než byly naměřeny s použitím modifikátoru na bázi Mg metodou SANDWICH a +GF+ konvertorem uváděné JELÍNKEM [41].

7. Mechanické hodnoty, především pevnost litiny v tahu, do jisté míry souvisí s aktivitou kyslíku, resp. s účinností modifikace při vysokých teplotách taveniny vyráběné litiny. Efektivnější modifikace je spojena s nižší aktivitou kyslíku a současně i s nižší teplotou taveniny.

8. Výroba litiny s kuličkovým grafitem je velmi citlivá na celý technologický postup přípravy taveniny. Je nutné dobře zvolit tavící agregát a současně uplatnit všechny metalurgické zásady, včetně teploty modifikace a grafitizačního očkování, správného poměru všech vsázkových surovin, výběru očkovačel a modifikátoru. Dále je nutný správný postup modifikační a očkovačloho procesu. V tomto případě sledování aktivity kyslíku v tavenině

vyráběné litiny lze použít jako predikci tvaru grafitu i strukturu vyráběné litiny s kuličkovým grafitem.

Na základě výše uvedených výsledků, lze konstatovat, že pro výrobu litiny s kuličkovým grafitem jsou nejvýhodnější modifikátory na bázi hořčíku, pak např. pro teplotu taveniny 1400 [°C] odpovídá aktivita kyslíku (a_0) 0,30 [ppm].

Vlastní přínos práce

Práce dává komplexní náhled na problematiku vlivu kyslíku v litinách. Shrnuje teoretické poznatky o kyslíku a aktivitě kyslíku v litinách, a o vztahu aktivity kyslíku na Gibbsovu energii soustavy. Dále práce rozšiřuje poznatky o působení kyslíku v binárních a ternárních soustavách tavenin grafitických litin. Velmi cenné jsou experimentální výsledky, které byly získány na základě použití různých vsázkových surovin a různých modifikátorů. Hodnoty aktivit kyslíku byly stanoveny v souvislosti s vlivem křemíku nebo při ovlivňování tavenin na základě přidávání okujů do taveniny litiny za různých podmínek. Byly vytvořeny různé dílčí úpravy metodiky pro sledování aktivity kyslíku za různých podmínek výroby LKG, především při výrobě EN – GJS – 400-18 a EN – GJS – 600 – 3 ve firmě ŠKODA-Auto Mladá Boleslav. Porovnává výsledky aktivit kyslíku v taveninách modifikovaných FeNiMg, FeSiMgKVZ, čisté KVZ s výsledky aktivit tavenin litiny modifikované čistým Mg.

Pro praktické využití mohou být zjištěné hodnoty aktivit kyslíku při výrobě LKG s použitím různých modifikátorů vodítkem pro přípravu taveniny v konkrétních průmyslových podmínkách.

10. SEZNAM LITERATURY

- [1] HUMMER, R.: Praktische Anwendung der Sauerstoffaktivitätsmessung zur Qualitätssicherung von Schmelzen für Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei, 1991, Nr.24, s. 884 – 889.
- [2] HUMMER, R.: Oxygen Activity of Ductile Iron Melts – Its Relationship to the Solidification Shrinkage Behaviour. Advanced Materials Research. Vol. 4 – 5, 1997, pp. 269 - 276.
- [3] VONDRÁK, V., HAMPL, J., HANUS, A.: Metalurgie litiny – Mimopecní zpracování roztavené litiny (očkování, modifikace). [Skripta]. FMMI, VŠB – TU Ostrava 2005.
- [4] MYSLIVEC, T.: Fyzikálně chemické základy ocelářství. 1. vyd. Praha, 1971.
- [5] BECHNÝ, L., STRÁNSKÝ, K., VŘEŠTÁL, J.: Růstový model kompaktního tvaru grafitu a jeho korelace k reálným systémům grafitických litin. Slévárnictví, č. 5, 1985, s. 190 - 197.
- [6] KONEČNÝ, L., EXNER, J., NOVÁ, I.: Aktivita kyslíku u grafitických litin. [Závěrečná zpráva grantového projektu, GAČR 106/95/ 171]. TU v Liberci 1998
- [7] KNEBEL, R.: Vliv kyslíku v grafitických litinách na homogenitu odlitků. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2000.
- [8] VONDRÁK, V.: Příspěvek k termodynamice hořčíku v roztavené litině. Slévárnictví. č. 5, 1990, s. 184 – 189.
- [9] KONEČNÝ, L. et al.: Využití EMK sond ke stanovení velmi nízkých aktivit kyslíku u grafitických litin. Metal 97 – 6. mezinárodní sympozium. Ostrava 1997.
- [10] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Stanovení optimální modifikace hořčíku u tvárných litin pomocí měření aktivit kyslíku. Metal 99 – 8. mezinárodní sympozium. Ostrava 1999.
- [11] ŠENBERGER, J.: Kyslík v litinách během jejich výroby a jeho vliv na vlastnosti litin. In: Sborník 14. celostátní konference – výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem. Brno, září 2000, s. 34-41.
- [12] BŮŽEK, Z.: Základní termodynamické výpočty. Hutnické aktuality. č. 7, 1988.
- [13] FRENKEL, J.I.: Kinetičeskaja teorija židkostem. 3. vyd. Izdatel'stvo AN SSSR Moskva 1979.
- [14] KALOUSEK, J., KALOUSKOVÁ, G., HOLUBEC, Z.: Fyzikální chemie metalurgických procesů. [Skripta]. KSM – FS, VŠST Liberec, 1990.
- [15] COLLAUD, A.: Réflexions sur les propriétés mécaniques des fontes grises. Testament D'un flunder. Fribourg, Saint –Paul, Švýcarsko 1975.
- [16] LINČEVSKIJ, B. V.: Termodinamika i kinetika vzaimodejstvija gazov s židkimi metallami. Metallurgija. 1. vyd. Moskva 1986.
- [17] KOMAROV, O. C.: Termokinetičeskije osnovy ktystalizacii čutána. 1. vyd. Minsk, 1982.
- [18] FRAGE, N. R.: GURIEVIČ, J. G., FILINKOV, M. D., AFONASKIN, A. V.: Modificirovanie čuguna malymi dobavkami ligatury Si - R. Z. M. coobščenie 1, Izvestija vyššich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija, 10, 1980.
- [19] PICÁLEK, J.: Volný a vázaný kyslík v litině a jeho měření. [Kandidátské minimum]. HF-VŠB Ostrava 1995.
- [20] KARSAY, S. I.: Tvárná litina - výroba. Qit – Fer Et Titane Inc., fompex, spol. s.r.o. Trenčín 1996.
- [21] ANIKIN, A. A.: Formation of Spheroidal Graphite in Cast Iron, Metal Science and Heat Treatment, 26, 1984, str. 839 – 842.
- [22] EBNER, J.: Praktische Enfarugen bei der Schmelztzkontrolle von Gusseisen mit Kugelgraphit mit Hilfe von termische Analyse und Sauerstoffaktivitätsmessung.

- Giesserei 84, 1997, č. 12-16, s. 40-48.
- [23] BŮŽEK, Z.: Kyslík a síra při výrobě oceli, Slévárenství, 12, 1982, s. 496 – 501.
 - [24] VONDRÁK, V., KYNCL, M.: Přítomnost a význam kyslíku v tavenině litiny. Acta metallurgica Slovaca. č. 3, díl 2, 2001 s. 53-58.
 - [25] SOLNCEV, L. A., ZAJDEMBERG, A. M., MALIJ, A. F.: Polučenie čugunov povyšenoj pročnosti. 1. vyd. Vyšča škola, Charkov 1986.
 - [26] HUGHES, I. C. H.: The Role of Gases in the Structure of Cast Iron, Transactions AFS, 1970, pp.121 – 133
 - [27] BASDOGAN, M. F., BENNET, G. H. J., KONDIC, V.: Effects of Sulphur and Oxygen on Solidification of Grey Cast Iron, University of Birmingham, Department of Metallurgy, 1989.
 - [28] KUSAKAWA, T.: The Effect of Oxygen and Inoculants for Low – Carbon – Low – Silicon Cast Iron, Memoirs of the School of Science and Engineering, Waseda University, 52, 1988, pp. 163 – 168.
 - [29] KUSAKAWA, T., KINGCHENG, S., OKIMOTO, S.: Effect of Oxygen in Cast Iron During Melting and Solidification Process, Report of the Casting Research Laboratory, Waseda University, No 38, 1988.
 - [30] LEKAKH, S. N., KHUDOKOMOROV, D. N., VISHAREV, A., F., ROZUM, V. A.: Activity of Oxygen in Molten Irons and their Deoxidation. Liteinoje proizvodstvo - No 3, 1986, pp. 6 – 7 (anglické vydání).
 - [31] SOCENKO, O. V.: Agregativnyj mechanizm formirovanija grafita v ČŠG, Izvestija vysšich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija. No. 8, 1990, s. 71 – 74.
 - [32] TOLOSTOGUZOV, N. V.: Eněrgija Gibbsa obrazovanija někotorych soedinenij kremnija, Izvestija vysšich učebnyh zavedenij, Černaja metallurgija. No 8, 1990, s. 25 – 26
 - [33] TURKDOGAN, T. E.: Possible Failure of EMF Oxygen Sensor in Liquid Iron Containing Dissolved Calcium or Magnesium, Steel research 62, No. 9, 1991.
 - [34] SUN, H., PEHLKE, R. D.: Kinetics of Oxidation of Multicomponent Liquid Iron Alloys by Oxidizing Gases, Transaction AFS, 100, 1992, pp. 371 – 376.
 - [35] SÝKORA, P.: Stav provozní metalurgie tvárné litiny v obloukových pecích. Slévárenství. č. 3-4, 1971, s. 150 – 153.
 - [36] TEJCH, V. A., LITVINENKO, A. N., DZJUBA, G. S.: Raskislenie i rafinirovanie vysokochromistogo iznosostojkogo čuguna, litejnoe proizvodstvo. 8, 1984, s. 6.
 - [37] KODRLE, L.: Vliv manganu na aktivitu kyslíku v oceli při dmýchání kyslíku dnem do konvertoru, Hutnické listy, XLII, 1987, č.1, s. 3-8.
 - [38] MORES, A., ŽEŽULKA, M.: Hodnocení ředin a staženin odlitků z tvárné litiny podle radiografických etalonů. Slévárenství č.2/3, 1981, s. 88-91.
 - [39] MORES. A.: Technické požadavky a přejímání odlitků z litiny s kuličkovým grafitem. Slévárenství. č. 5-6, 2001, s. 355 – 361.
 - [40] STROPKO, J.: Využití merania aktivity kyslíka v oceli pre hodnotenie taviaceho procesu. [Práce pro aspirantské minimum]. VŠDS Žilina 1985.
 - [41] JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu aktivity kyslíku na strukturu a vlastnosti grafitických litin. [Doktorská práce]. KSM-FS, TU v Liberci 2002.
 - [42] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu kyslíku na průběh a účinnost modifikace u tvárných litin. [Projekt FRVŠ], KSM – FS TU v Liberci, 2000.
 - [43] MÜNSTEROVÁ, E., PACAL, B., STRÁNSKÝ, L., ZEMČÍK, L., MILION, B., STRÁNSKÝ, K.: Heterogenita prvků při krystalizaci litiny s kuličkovým grafitem. Slévárenství XLV 1997, č. 11-12, s. 418 – 421.

- [44] MILION, B., STRÁNSKÝ, L., ZEMČÍK, L.: Model růstu kulové částice grafitu s austenitickou obálkou z taveniny tvárné litiny. In: Sborník Difúze a termodynamika materiálů, ÚFM AVČR 1998.
- [45] KONEČNÝ, L., JELÍNEK, M.: Kvantifikace vlivu kyslíku na průběh a účinnost modifikace tvárných litin. [Závěrečná zpráva rozvojového projektu FRVŠ]. KSM-FS, TU v Liberci 2000.
- [46] ŠENBERGER, J., ZÁDĚRA, A.: Aktivita kyslíku v litinách během chladnutí ve formě. In: Sborník prací VŠB-TU Ostrava, č. 1, ročník II, 2006, hutnická řada, s. 225 až 230.
- [47] BRÍŠŤALA, L.: Vliv kyslíku v litinách s kuličkovým grafitem na homogenitu odlitků. KSM- FS, TU v Liberci 2001.
- [48] VOKOUN, J.: Studium vlivu kyslíku na efektivnost modifikace grafitických litin. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2003.
- [49] KOSEK, P.: Vliv KVZ na aktivitu kyslíku a efektivnost modifikace grafitických litin. [Diplomová práce]. KSM – FS, TU v Liberci 2003.
- [50] CAPTAY, G., a STEFANESCU, D.M.: Theoretical Analysis of the Effect of Oxygen on the Penetration Factor in the Iron-Silica System. Transaction AFS, , 100, 1992, s. 707-712.
- [51] ELBEL, T, VLADÍK, R., KOUKAL, R., KOCIAN, L.: Reoxidace kovu při odlévání do syrových forem. In: Sborník vědeckých prací VŠB-TU Ostrava, č.1, ročník L, 2007, řada hutnická s.47-54.
- [52] ŠENBERGER. J., ZÁDĚRA, A., ELBEL, T.: Aktivita kyslíku v litinách během tavení a odlévání. Slévárenství LIII č. 7-8, s. 308 až 312. ISSN 0037-6825.
- [53] MÁLEK, V.: Vlastnosti prvků periodické soustavy. [Skripta]. HF-VŠB Ostrava 1985.
- [54] GEDEONOVÁ, Z., JELČ, I.: Metalurgia liatin. 1. vyd. HF-TU Košice 2000 ISBN 80-7099-516-5.
- [55] BASDOGAN, M.F., BENNET, G.H., KONDIC, Effects of Suphur and Oxygen on Solidification of grey Část Iron. University of Birmingham, department of Metalurgy, 1989, p. 240 – 247.
- [56] FIREMNÍ PODKLADY - TSO F Kombinovaná sonda. Termosondy Kladno, spol s. r.o.
- [57] CELOX, Temperature/Oxygen sensors for molten matal. Heraeus Elecro-Nite Co.

PŘÍLOHA

Příloha č. 1

Technické údaje kombinované sondy

Délka sondy: 1500 [mm];

Hmotnost: 1,3 [kg];

Vnitřní průměr: 17,7 [mm];

Teplotní systém: termoelektrický článek PtRh10 – Pt dle DIN IEC 584-1

Kyslíkový systém: elektrochemický článek ZrO_2 (Mg stabilizátor) keramická trubička, referenční materiál Cr – Cr_2O_3 , MO kontakt, kovová elektroda – železná s velmi nízkým obsahem uhlíku;

Kontaktní systém: konektor K 17 A;

Měřicí rozsah teploty: 1200 až 1700 °C;

Rozsah elektromotorického napětí (EMN): - 300 až 200 [mV];

Doba měření: 6 až 9 [s];

Stabilita měřeného signálu: EMN mezi 1 [mV] až ± 5 [mV];

Teplota ± 2 °C

Maximální doba ponoru sondy do taveniny 10 [s].

Příloha č. 2

Tabulka č.1 Hodnoty mechanických vlastností použitých slévarenských forem

Druh směsi	Charakteristika směsi	Vlastnosti formy	
		Pevnost [MPa]	Tvrdost [+GF+]
Jednotná bentonitová formovací směs (slévárna Liberec - Ostašov)	Sabenit 550 (10,9 kg/t) Vratný písek (987,6 kg/t) Polycol 4800 (1,5 kg/t) Voda 4%	0,087	77
CT – SiO₂ - směs	SiO ₂ – Střeleč, d ₅₀ = 0,27 [mm], Sodné vodní sklo m= 2,4	1,4	87

Příloha č. 3

Tabulka č. 2 Přehled kovů vzácných zemin a jejich fyzikální vlastnosti, MÁLEK [53]

Prvek	Značka	Atomové číslo [1]	Atomová hmotnost [1]	Hustota [kg.m⁻³]	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]
Lanthanum	La	57	138,9	6150	918	3464
Cerium	Ce	58	141,1	6770	789	3443
Praseodymium	Pr	59	140,9	6440	931	3520
Neodymium	Nd	60	144,2	7010	1021	3074
Promethium	Pm	61	145,0	7260	1042	3000
Samarium	Sm	62	150,4	7520	1074	1794
Eropium	Eu	63	152,0	5200	822	1527
Gadolinium	Gd	64	157,3	7900	1313	3273
Terbium	Tb	65	158,9	8230	1356	3230
Dysprosium	Dy	66	162,5	8550	1412	2567
Holmium	Ho	67	164,9	8800	1471	2700
Erbium	Er	68	167,3	9100	1529	2868
Thulium	Tm	69	168,9	9340	1545	1950
Ytterbium	Yb	70	173,0	7000	819	1196
Lutetium	Lu	71	174,9	9840	1663	3402
Scandium	Sc	21	44,96	3000	1541	2836
Yttrium	Y	39	88,91	4470	1522	3338
Thorium	Th	90	232,1	11800	1750	4850